Handwörterbuch der Naturwissenschaften.

Zweiter Band.

Handwörterbuch
der
Naturwissenschaften

Herausgegeben von

Prof. Dr. E. Korschelt-Marburg (Zoologie)
Prof. Dr. G. Linck-Jena (Mineralogie und Geologie)
Prof. Dr. F. Oltmanns-Freiburg (Botanik)
Prof. Dr. K. Schaum-Leipzig (Chemie)
Prof. Dr. H. Th. Simon-Göttingen (Physik)
Prof. Dr. M. Verworn-Bonn (Physiologie)
Dr. E. Teichmann-Frankfurt a. M. (Hauptredaktion)

Zweiter Band
Blatt — Ehrenberg

Mit 1101 Abbildungen

JENA
Verlag von Gustav Fischer
1912

Inhaltsübersicht.

Nur die selbständigen Aufsätze sind hier aufgeführt. Eine Reihe von Verweisungen findet sich innerhalb des Textes und ein später herauszugebendes Sachregister wird nähere Auskunft geben.

B.

(Fortsetzung.)

C.

D.

E.

B.

Fortsetzung.

Blatt.

1. Einleitung. Laubblatt und Blattmetamorphosen. 2. Formale Morphologie: a) Aeußere Gestalt: α) Blattspreite. β) Blattstiel. γ) Blattgrund. δ) Metamorphosen. b) Innerer Bau: α) Oberhaut. β) Nervatur. γ) Mesophyll. 3. Oekologische Morphologie: a) Allgemeine Lebensbedingungen: α) Festigung und Schutz gegen äußere Angriffe. β) Versorgung mit Sauerstoff. γ) Wasserökonomie. b) Das Blatt als Organ der Nahrungsbereitung: α) Assimilation. β) Aufnahme organischer Nahrung. c) Mechanische Funktionen: α) Das Blatt als Schutzorgan. β) Das Blatt als Klimmorgan. 4. Entwickelungsgeschichte: a) Der Verlauf der Blattentwickelung: α) Jugendstadien. β) Knospenlage und Entfaltung. γ) Blattfall. b) Die formbestimmenden Faktoren: α) Innere Faktoren. β) Aeußere Faktoren.

1. Einleitung. Laubblatt und Blattmetamorphosen. Blatt bedeutet in der Botanik ein seitliches Organ des Pflanzensprosses, das in der Regel begrenztes Wachstum besitzt und flächenförmig ausgebreitet ist. Die Gestaltungsverhältnisse des Blattes sind aber so mannigfaltig und die Ausnahmen von der Regel so zahlreich, daß es nicht gelingt, eine allen Fällen gerecht werdende Definition auf morphologischer Grundlage zu formulieren. Bei den Gefäßpflanzen, den Laubmoosen, den beblätterten Lebermoosen und manchen Algen wie z. B. den Characeen, sind bestimmte räumliche Beziehungen zwischen den Blättern und der sie tragenden Sproßachse vorhanden. Die Blätter werden als winzige Gewebehöcker an dem Vegetationspunkt der Achse in einer regelmäßigen Aufeinanderfolge und gegenseitigen Lagerung angelegt, so daß es möglich ist, aus der räumlichen Beziehung der Anlagen unter sich und zum Vegetationspunkt des Sprosses die Blattanlagen von anderen seitlichen Organanlagen zu unterscheiden. Hier kann als Blatt alles das bezeichnet werden, was aus einer Blattanlage hervorgegangen ist gleichviel, welchen Entwickelungsgang die Anlage später eingeschlagen hat.

Bei manchen Meeresalgen kommen blattartige Bildungen vor, bei denen eine solche entwickelungsgeschichtliche Beziehung zu der tragenden Achse nicht gegeben ist, wie z. B. die flottierenden Assimilatoren der Macrocystis, die gestielten Laubflächen von Laminaria, Caulerpa u. a. Es liegt im Belieben des Einzelnen, auch für sie die Bezeichnung Blatt anzuwenden, indessen empfiehlt es sich, um eine einheitliche Vorstellung des morphologischen Begriffes zu gewinnen, diese Gebilde wie auch die laubartigen Flächen an manchen Moosprotonemen und Lebermoosthallomen und an den Prothallien von Equiseten und Lycopodien trotz ihrer flächenförmigen Ausbreitung und trotz ihrer Funktion als Assimilatoren von dem Blattbegriff ebenso auszuschließen, wie die flächenartig verbreiterten assimilierenden Sprosse und Wurzeln einiger Gefäßpflanzen.

Auch bei dieser Beschränkung ergibt sich, daß das Blatt kein einheitliches Organ im phylogenetischen Sinne darstellt. Die Blätter der Moose gehören der Geschlechtsgeneration an, die Blätter der Gefäßpflanzen dagegen sind Organe der ungeschlechtlichen Generation, die in dem blattlosen Moossporogonium ihr Homologon hat. Es steht also fest, daß die Blattwerdung, d. h. die phylogenetische Entstehung des als Blatt bezeichneten Organs sich im Laufe der Entwicklungsgeschichte des Pflanzenreiches mehrmals und in verschiedener Weise vollzogen haben muß. Praktische Gründe geben den Anlaß, die nachfolgende Darstellung auf das Blatt der Gefäßpflanzen zu beschränken; das Blatt der Moose, Characeen usw. ist in den diese Pflanzengruppen behandelnden Artikeln berücksichtigt worden.

Der Funktion nach können wir unter

den Blattgebilden der Gefäßpflanzen zwei Gruppen unterscheiden: 1. Blätter, die vegetativen Funktionen dienen und 2. Blätter, die Träger der Fortpflanzungsorgane sind oder in anderer Weise der geschlechtlichen Fortpflanzung dienen. Bei den Gefäßkryptogamen, insbesondere bei den Farnen sehen wir häufig beide Funktionen von demselben Blatt verrichtet werden, indem das grüne Laubblatt an seiner Unterseite die Fortpflanzungsorgane trägt. Demgegenüber erscheint das Verhalten der übrigen Gefäßpflanzen, bei denen vegetative Funktionen und Hervorbringung der Fortpflanzungsorgane der Form und dem Bau nach verschiedenen Blattgebilden zufallen, als ein Zustand fortgeschrittener Differenzierung und Arbeitsteilung. Es ist üblich, die der Fortpflanzung dienenden Blattgebilde der Blütenpflanzen, als Organe der Blüte im Zusammenhang zu betrachten, so daß wir hier die Darstellung auf die den vegetativen Funktionen dienenden Blattgebilde beschränken können.

Das vegetative Blatt der Gefäßpflanzen stellt in der Mehrzahl der Fälle als grüngefärbtes Laubblatt das Assimilationsorgan der Pflanze dar, das ist ein Ernährungsorgan, in dem sich unter der Einwirkung des Lichtes der Aufbau von Kohlehydraten abspielt, deren Kohlenstoff durch Verarbeitung des Kohlendioxyds der Luft gewonnen wird.

Neben der Assimilation oder statt derselben kann aber das Blatt noch mancherlei andere Aufgaben erfüllen. Es reguliert die Abgabe von Wasser in Dampf- oder Tropfenform, es schützt die in seiner Achsel aus dem Sproß sich entwickelnden Achselknospen oder andere junge Pflanzenteile gegen Austrocknung und mechanische Verletzung, es speichert Wasser und organische Nahrungsstoffe, es dient als Ablagerungsort von Sekreten oder als Ausscheidungsort von Exkreten des Pflanzenkörpers. Vielen Kletterpflanzen dient es als Kletterorgan, bei den Insektivoren bildet es einen Fangapparat für kleine Tiere.

Wo neben den sonstigen Funktionen die Assimilation zurücktritt oder ganz unterdrückt ist, spricht man von einem Funktionswechsel des Blattes. Die mit dem Funktionswechsel in Beziehung stehende, von der normalen Laubblattform abweichende Gestalt wird als Metamorphose bezeichnet.

Form und Bau der Laubblätter und ihrer Metamorphosen können von sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus der Betrachtung unterworfen und zur Darstellung gebracht werden. Die verschiedenen Darstellungsweisen entsprechen verschiedenen Disziplinen der wissenschaftlichen Botanik, die sich nebeneinander entwickelt haben oder auseinander hervorgegangen sind. Die beschreibende, systematische Botanik hat das Bedürfnis, die einzelnen in der Natur vorkommenden Gestaltungsverhältnisse des Pflanzenorgans definiert und mit eindeutigen Bezeichnungen belegt zu sehen. Diesem Bedürfnis entspricht die rein formale Morphologie, deren Aufgabe es demnach ist, das Laubblatt als Formelement des Pflanzenkörpers zu zergliedern und die Gestalt und Zusammenfügung seiner einzelnen Teile in exakt definierten Ausdrücken festzulegen. Die ökologische Morphologie dagegen betrachtet die Pflanzenteile als Organe des lebenden Organismus. Sie hat demnach die Beziehungen aufzudecken, welche zwischen der Form und der Funktion des Blattes bestehen. Die Entwickelungsgeschichte endlich sucht den Werdegang der Pflanzenorgane zu verfolgen und ursächlich zu ergründen. Sie hat demnach die Entstehungsgeschichte des Laubblattes klar zu legen und zu zeigen, wieweit die Form des ausgewachsenen Blattes abhängig ist und bedingt wird von den während das Entwickelungsganges wirksamen inneren und äußeren Faktoren. Oekologie und entwickelungsgeschichtliche Forschung nehmen neben der direkten Beobachtung in der Natur das Experiment zu Hilfe (experimentelle Morphologie).

2. Formale Morphologie des Blattes. Die rein formale Morphologie des Blattes ist eine längst in sich abgeschlossene Disziplin, von deren Fortführung eine Erweiterung unserer wissenschaftlichen Erkenntnis nicht erwartet werden darf. Sie liefert uns aber in ihren Definitionen eindeutige Begriffe und Bezeichnungen, deren wir zur Verständigung bei der Darstellung morphologischer Verhältnisse bedürfen, und darf deshalb in einem Handbuche nicht fehlen.



Fig. 1. Laubblatt von Richardia aethiopica: L Blattspreite, P Blattstiel, V der als Blattscheide entwickelte Blattgrund.

2a) Aeußere Gestalt des Blattes. Das Laubblatt setzt sich in typischen Fällen aus drei Teilen zusammen (s. Fig. 1), aus der flächenförmig ausgebreiteten Blattspreite (Blattfläche, Lamina), dem stabförmigen Blattstiel (Petiolus), der die Spreite mit dem Sproß verbindet und dem Blattgrund, der die Anhaftungsstelle des Blattes an der Sproßachse darstellt, und nicht selten eine besondere Gestaltung annimmt, indem er

entweder als Blattscheide (Vagina) die Sproßachse scheidenartig umhüllt oder neben dem Blattstiel in blattspreitenartigen Lappen hervorwachsend sogenannte Nebenblätter (Stipulae) bildet.

α) Blattspreite. Blätter, die nur aus einer Blattspreite bestehen, werden gegenüber den gestielten Blättern als sitzende Blätter bezeichnet. Der gegen die Anheftungsstelle hingewendete Teil das Umfangs der Spreite bildet die Blattbasis, der begewendete Teil die Blattspitze und die zwischen Basis und Spitze liegenden seitlichen Teile des Blattumfanges den Rand der Spreite. Meistens ist die Spreite flächenförmig ausgebreitet und dorsiventral gebaut, d. h. mit einer verschieden ausgebildeten Ober- und Unterseite versehen. Seltener kommen schuppenförmige, nadelförmige oder drehrund-stabförmige Blattspreiten vor.

Die Spreite ist einfach, wenn sie ein zusammenhängendes Flächenstück bildet, oder zusammengesetzt, wenn sie aus mehreren Flächenstücken besteht, die jedes für sich mit einem Stielchen an dem Blattstiel oder an einer die Verlängerung des Blattstieles bildenden Spindel eingefügt sind. Die einzelnen Flächenstücke einer zusammengesetzten Spreite heißen Blättchen. Ein zusammengesetztes Blatt wird, wenn es nur aus zwei Blättchen besteht, als zweizählig, wenn es drei Blättchen hat, als dreizählig bezeichnet. Sind mehr als drei Blättchen nebeneinander mit ihren Stielchen am Ende des gemeinsamen Blattstiels angeheftet, so heißt das Blatt gefingert. Beim gefiederten Blatt stehen dagegen die Blättchen in zwei Zeilen an einer gemeinsamen Spindel. Bildet an der Blattspitze des gefiederten Blattes ein unpaariges Endblättchen den Abschluß, so heißt das Blatt unpaarig gefiedert; fehlt das Endblättchen, so heißt es paarig gefiedert.

Wenn an Stelle der Blättchen eines einfach zusammengesetzten Blattes wiederum Blättchen höherer Ordnung zu einer gefingerten oder gefiederten Gruppe vereinigt auftreten, entstehen doppelt, drei- oder mehrfach zusammengesetzte Blätter. Am Grunde der einzelnen Blättchen fiederförmig zusammengesetzter Blätter treten bisweilen nebenblattartige Schüppchen, sogenannte Stipellen auf.

Für die Umrißform der Spreite oder der Blättchen gelten eine Reihe von Bezeichnungen, die zum Teil ohne weiteres verständlich sind, wie kreisförmig, eirund, spatelförmig, keilförmig, rautenförmig, dreieckig, linealisch. Für Spreitenformen, die ihre größte Längenausdehnung in der Mittellinie der Fläche haben und gegen die abgerundete Basis und Spitze allmählich schmäler werden, gelten die Bezeichnungen oval oder elliptisch, wenn der größere Durchmesser den kleineren höchstens um das Doppelte übertrifft, länglich, wenn die Spreite 2 bis 3mal so lang als breit ist, lanzettlich, wenn sie ein krummliniges Zweieck bildet, das dreioder mehrmal so lang als breit ist.

Für die Form der Spreitenspitze verwendet man die Bezeichnungen spitz, wenn die in der Spitze zusammentreffenden Randlinien einen spitzen Winkel bilden; stumpf, wenn der Winkel ein stumpfer ist; zugespitzt, wenn sich die Spreite gegen die Spitze plötzlich verjüngt und in einem spitzen Zipfel vorgezogen ist; stachelspitzig, wenn der nach vorn abgerundeten Blattfläche eine vorspringend dornscharfe Spitze aufgesetzt ist; gerundet, wenn die Spitze einen nach außen vorspringenden Kreisbogen bildet; abgestutzt, wenn sie geradlinig begrenzt ist; ausgerandet, wenn an der Spitze ein Einschnitt vorhanden ist. Auch für die Basis der Spreite finden die Ausdrücke spitz, stumpf, abgestutzt usw. sinngemäße Anwendung. Ist die Basis ausgerandet so unterscheidet man herzförmig, wenn der Einschnitt spitz, die beiden seitlichen Lappen rund sind, pfeilförmig, wenn bei spitzem Einschnitt die Lappen spitz sind, spießförmig bei stumpfem oder abgerundetem Einschnitt und auswärts gewendeten spitzen Seitenlappen, und nierenförmig bei rundem Einschnitt und runden Seitenlappen.

Bei sitzenden Blättern fassen die vorgezogenen Seitenlappen der Blattbasis mehr oder minder weit um den tragenden Sproß herum; man spricht dann von stengelumfassenden Blättern. In einigen Fällen sind die Basallappen um die Sproßachse herum zu einer ununterbrochenen Fläche vereinigt; die Blätter werden dann als durchwachsen bezeichnet. Bei gegenständiger Blattstellung sind bisweilen in gleicher Weise die Blattbasen des Blattpaares zu einer zusammenhängenden Fläche verschmolzen, wofür die Bezeichnung verwachsene Blätter eingeführt ist.

Verläuft der Blattrand eines einfachen Blattes zwischen Basis und Spitze in einer ungebrochenen Kurve, so heißt das Blatt ganzrandig. Häufig sind am Blattrande Einschnitte und Vorsprünge vorhanden, so daß der Verlauf des Randes eine mehrfach gebrochene Linie darstellt. Sind die Einschnitte im Verhältnis zu der Flächenausdehnung der Spreite unbedeutend, so heißt der Blattrand gesägt, wenn die vorspringenden Randlappen spitz und die Einschnitte ebenfalls spitz sind; gezähnt, wenn erstere spitz, letztere stumpf sind; gekerbt, wenn dagegen die Lappen stumpf, aber die Einschnitte spitz, und endlich ausgeschweift, wenn beide stumpf sind. Reichen die Einschnitte tiefer in die Blattspreite hinein, so heißt das Blatt gelappt, wenn die Einschnitte nicht bis zur Mitte der Spreitenhälfte reichen, gespalten, wenn die Mitte eben erreicht wird, geteilt, wenn die Einschnitte die Mitte der Spreitenhälfte gegen die Mittellinie des Blattes hin überschreiten; geschnitten, wenn die Mittellinie der Spreitenfläche durch die Einschnitte berührt wird. Die Anordnung der dabei entstehenden Blattlappen oder Abschnitte kann entweder fiederartig oder fingerartig sein, wobei die Bezeichnungsweise den oben erwähnten ähnlichen Ausdrücken bei der Beschreibung des zusammengesetzten Blattes sinngemäß entspricht. Eine besondere Abart des fingerartig geteilten oder geschnittenen Blattes ist das fußförmige Blatt, bei dem an den beiden äußeren primären fingerartig angeordneten Abschnitten gegen die Blattbasis hin je ein einzelner Seitenlappen hervortritt, der in gleicher Weise einseitig gegen die Basis hin mit einem einfachen oder wiederum einseitig basiswärts verzweigten Seitenabschnitt versehen sein kann.

β) Blattstiel. Er setzt sich in der Regel an der Basis der Spreite an, nur bei dem schildförmigen Blatt ist er an der Unterseite der Spreiten-

fläche eingefügt. Seine Form ist nicht sehr mannigfaltig. Er ist entweder stielrund oder kantig, bisweilen oben mit einer Längsrinne versehen, rinnig oder seitlich zusammengedrückt und mehr oder minder blattspreitenartig verbreitert. Selten erscheint er in der Mitte angeschwollen. Wenn sich die Blattspreite in flügelartigen Leisten an dem Blattstiel bis gegen den Blattgrund herabzieht, so wird der Blattstiel als geflügelt bezeichnet.

γ) Blattgrund. In zahlreichen Fällen erscheint der Blattgrund nur als eine mehr oder minder deutliche Verbreiterung des unteren Blattstielendes. Wo die Verbreiterung sich als fleischige Anschwellung deutlicher von der Achsenoberfläche abgliedert, wird sie als Blattpolster oder Blattkissen bezeichnet. Bisweilen aber wächst der Blattgrund flächenförmig aus und bildet eine den Sproß röhrenförmig umhüllende entweder ringsum geschlossene oder an der der Blattmitte gegenüberliegenden Sproßseite geschlitzte bisweilen bauchig erweiterte Blattscheide.

An der Stelle, wo die Blattscheide in die Blattspreite übergeht, entspringt bisweilen ein häutiger Auswuchs, der gewissermaßen die Flächenausdehnung der Scheide über den Spreitenansatz hinaus fortsetzt, er wird als Blatthäutchen (Ligula) bezeichnet. Eine ähnliche Bildung ist der Blattstiefel (Ochrea), der als eine häutige röhrenförmige Verlängerung der geschlossenen Blattscheide über die Ansatzstelle des Stieles hinausragend das Sproßglied umkleidet.

Eine weitere Ausbildungsweise des Blattgrundes stellen die Nebenblätter dar, die als blattspreitenartige Flächenstücke neben der Blattstielbasis entspringen. Die Nebenblätter stehen entweder frei als selbständige Blattgebilde zu beiden Seiten der Stielbasis oder sie sind angewachsen, d. h. mit ihrem inneren Rande mehr oder minder hoch hinauf mit dem Blattstiel vereinigt oder endlich verwachsen, in dem sie unter sich mit den Rändern vereinigt erscheinen. Sind die Nebenblätter mit den beiden inneren Rändern über der Blattstielbasis hinweg verbunden, so daß das gemeinsame Flächenstück in der Achsel zwischen Blattstiel und Sproßachse steht, so werden sie als achselständig oder interpetiolar bezeichnet. Entspringen mehrere Blätter an einem Sproßknoten, so können auch ihre Nebenblattpaare untereinander paarweise verwachsen sein. Sind die Nebenblätter zugleich mit dem inneren und dem äußeren Rande vereinigt, so daß sie um den Sproßzipfel herum eine ringsgeschlossene kapuzenförmige Umhüllung bilden, so bezeichnet man sie als Blatttute.

δ) Metamorphosen. Blattbildungen des vegetativen Sprosses, welche in ihrer Form von den eigentlichen Laubblättern abweichen, werden als metamorphosierte Blätter bezeichnet. Sie sind zum Teil auf bestimmte Abschnitte des Sprosses beschränkt und werden als Niederblätter bezeichnet, wenn sie unterhalb der Laubblattregion an dem Sproß auftreten, als Hochblätter, wenn sie oberhalb derselben stehen (s. Fig. 2). Niederblätter und Hochblätter sind oft nichts anderes als verkümmerte Laubblätter, die auf einer niederen Entwickelungsstufe stehen geblieben sind, in der Regel fallen dabei die Blattspreite und der Stiel zuerst der Verkümmerung anheim, während der Blattgrund nicht selten eine Weiterentwickelung erfährt und besondere Formen annimmt. Hierher gehören die Zwiebelschuppen vieler Monokotylen, die als fleischige Schalen zu einer dichten Zwiebel zusammengedrängt den Grund des vegetativen



Fig. 2. Frühlingsknotenblume. Unterhalb der Laubblätter L stehen schuppenförmige Niederblätter N, oberhalb derselben das Hochblatt H.

Sprosses umschließen; ferner die Knospenschuppen der Holzgewächse, welche als harte Schuppen die jugendliche Sproßanlage rings umgeben und die Hohlschuppen gewisser Rhinanthaceen, fleischige Schuppen am unterirdischen Sproß, die einen nach außen mündenden Hohlraum einschließen. Von den Hochblättern mögen als Beispiele die Spelzen erwähnt werden, trockenhäutige, derbe Schuppen, die in der Blütenregion der Gräser auftreten, und die oft mit eigentümlichen Anhängseln versehenen Hüllkelchblätter der Kompositen.

Auch in der Laubblattregion kommen metamorphosierte Blätter nicht selten vor. So treten

bisweilen bei Holzgewächsen an Stelle einzelner Laubblätter oder ihrer Nebenblätter harte kegelförmige Dornen mit stechender Spitze, Blattdornen auf. An gewissen Kräutern und lianenartig wachsenden Holzpflanzen bilden sich einzelne Blätter oder Teile derselben in Blattranken um, einfache oder verzweigte Fäden, welche die Befähigung haben sich um eine stabförmige Stütze, mit der sie in Berührung kommen herumzuwickeln oder sich an einer rauhen Fläche festzuklammern. Eine sehr auffällige Blattmetamorphose stellen endlich die Schlauch- oder Kannenblätter der Insektivoren dar, bei denen Blätter oder Blatteile in blasen- oder becher- oder kannenförmige Gebilde umgewandelt sind.

2b) Innerer Bau des Blattes. In dem Blatt sind leicht drei Gewebearten zu unterscheiden (s. Fig. 3), die Oberhaut oder Epidermis, welche alle Teile des Blattes ringsherum umkleidet, die Blattnerven, die als strangartige Gewebepartien das Blatt durchziehen und das Blattparenchym oder Mesophyll, welches von der Oberhaut überdeckt die Zwischenräume zwischen den Blattnerven und bis zum Blattrande ausfüllt.

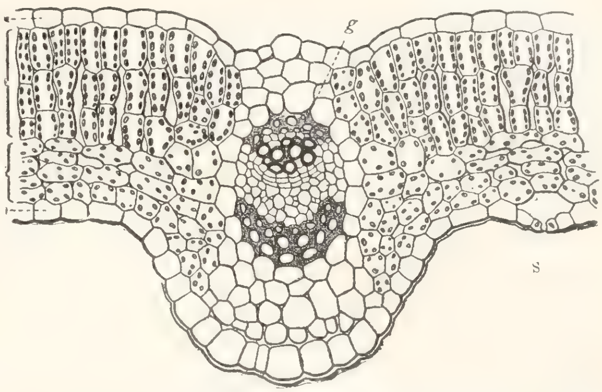


Fig. 3. Blattquerschnitt des Rettich. oep und uep obere und untere Epidermis, g das Leitbündel eines querdurchschnittenen Blattnerven. Das Mesophyll besteht aus zwei Gewebeformen, p Palisadengewebe, s Schwammparenchym. Nach Haberlandt

Da die Gewebelehre in einem besonderen Artikel des Handbuches behandelt wird, so braucht hier nur auf die für das Blatt charakteristischen Strukturen kurz hingewiesen zu werden.

α) Oberhaut. Die Oberhaut des Blattes, deren Zellen außen mit einer für Wasser unwegsamen Schicht, der Cuticula, überzogen sind, wird von Spaltöffnungen, Stomata (Fig. 4), durchbrochen, deren Atemhöhle mit einem das ganze Blattparenchym durchsetzenden System von Intercellularräumen kommuniziert. Häufig sind die Spaltöffnungen auf die Blattunterseite beschränkt. Die Blattoberflächen sind in vielen Fällen von Haaren bedeckt. Ebenso treten oft Wasserspalten oder Epidermalhydathoden auf.

β) Nervatur. Die Blattnerven werden von einem oder seltener mehreren Leitbündeln gebildet, die von einer Parenchymscheide umhüllt und von mechanischem Gewebe begleitet werden. Sie springen bisweilen an der Blattunterseite rippenartig vor. Sie bilden ein zusammenhängendes System, das im Blattgrunde an das Gefäßbündelnetz des Sprosses angeschlossen ist und in verschiedenartigem Verlaufe die Spreitenfläche durchzieht. Verhältnismäßig selten sind einnervige Blätter, in denen ein einziger Nerv einfach und unverzweigt vom Blattgrund bis zur Spitze verläuft. Gewöhnlich bringt der in den Blattgrund eintretende Hauptnerv (Mittelrippe, Rhachis) durch Verzweigung Sekundärnerven hervor, die ihrerseits durch Verzweigung Nerven höherer Ordnung den Ursprung geben, oder es treten gleichzeitig mehrere Hauptnerven

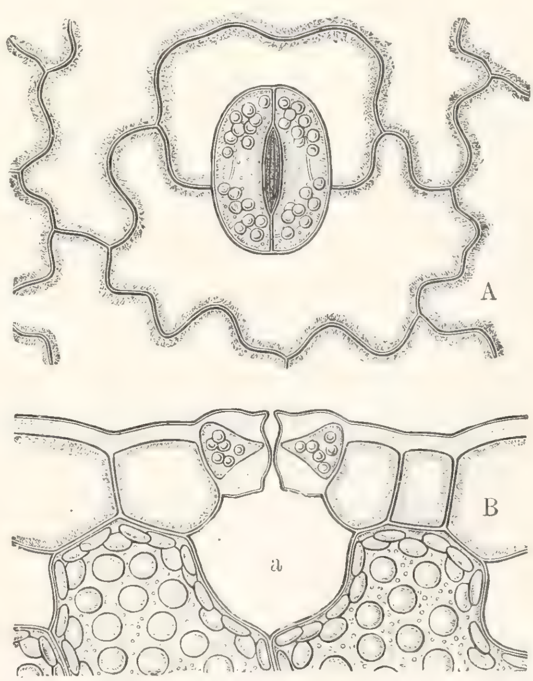


Fig. 4. Spaltöffnung der Blattepidermis von Thymus Serpyllum vergrößert. A von der Oberfläche, B im Querschnitt, a Atemhöhle. Nach Kny.

in den verbreiterten Blattgrund ein, die nebeneinander durch das Blatt verlaufen und durch feine als Anastomosen bezeichnete Querstränge miteinander in Verbindung treten. Im letzteren Falle heißt das Blatt parallelnervig, wenn der Mittelnerv und die Seitennerven parallel nebeneinander von der Basis zur Spitze hinziehen, bogennervig, wenn die Seitennerven in einem Bogen, dessen Konkavität gegen den geradläufigen Mittelnerven hingekehrt ist, gegen den Rand hin abweichen, um sich gegen die Blattspitze hin wiederum einander zu nähern, und divergierend bogennervig, wenn die im Blattgrunde dem Mittelnerven genäherten Seitennerven in der Spreite bogenförmig mit gegen den Blattrand gekehrter Konkavität auseinanderstreben.

Wo ein sich verzweigender Hauptnerv vorhanden ist, wird das Blatt als fiedernervig bezeichnet, wenn der Hauptnerv als Mittelnerv durch die ganze Spreite zieht und beiderseits mehrere gegen den Rand gerichtete Sekundärnerven als Verzweigungen aussendet, als handnervig, wenn sich der Hauptnerv an der Spreitenbasis in mehrere annähernd gleichstarke Nerven auflöst, die sich strahlenförmig durch die Spreite ausbreiten.

Die Nerven höherer Ordnung treten in der Regel miteinander in Verbindung und bilden ein Netzwerk, dessen Maschen gleichmäßige kleine Areale der Blattfläche umschließen. Häufig ragen noch Nerven höchster Ordnung mit freien Enden in diese Areale hinein.

γ) Mesophyll. Es wird von parenchymatischem Gewebe gebildet, dessen Zellen Chlorophyllkörner in ihrem lebenden Inhalt führen. Daneben treten häufiger farblose Parenchymzellen auf, die im Anschluß an die Parenchymscheide der Leitbündel sich zwischen die grün gefärbten Zellen erstrecken und bei fleischigen Blättern in mächtiger Lage die inneren Teile des Blattes ausfüllen, während die chlorophyllhaltigen Zellen in verhältnismäßig dünner Lage der Oberfläche der Blattober- und Blattunterseite genähert liegen. Als mehr vereinzelte Bildungen sind Kristall-, Gerbstoff-, Oelzellen, Milchsaftschläuche, Lithocysten und Steinzellen, sogenannte Idioblasten bei gewissen Laubblättern dem Mesophyll beigemengt. Zwischen den Zellen des Mesophylls ist ein zusammenhängendes System von lufthaltigen Intercellularräumen ausgebildet, das durch die Spaltöffnungen der Oberhaut mit der Außenluft in offener Verbindung steht.

In dem Mesophyll vieler Blätter lassen sich Palisadenparenchym und Schwammparenchym unterscheiden. Ersteres besteht aus langgestreckten parallel zueinander und senkrecht zur Oberfläche angeordneten dichtgefügten chlorophyllreichen Zellen, letzteres aus mehr unregelmäßig sackförmigen Zellen, die relativ chlorophyllarm sind und große Intercellularräume zwischen sich lassen. Die meisten Laubblätter sind bifacial, d. h. sie haben an der Oberseite Palisadenparenchym, an der Unterseite Schwammparenchym. Wenn auch an der Unterseite Palisadengewebe auftritt, so heißt das Blatt isolateral; bei zylindrischen Blättern kommt auch konzentrische Anordnung vor, wenn das Schwammparenchym ringsherum von Palisadengewebe umgeben ist.

3. Oekologische Morphologie des Blattes. Die ökologische Morphologie betrachtet das Blatt als ein Organ des Pflanzenkörpers und sucht die Beziehungen aufzudecken, die zwischen Form und Bau des Blattes einerseits und seinen Lebensverrichtungen andererseits bestehen. Die Lebensvorgänge des Organismus sind abhängig von den Verhältnissen der Umgebung. Der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens und der Luft, die Temperaturhöhe und der Rhythmus ihres Wechsels, die Beleuchtungsverhältnisse, die Häufigkeit und Form der Niederschläge, die Richtung und Stärke der Luftströmungen, das Zusammenleben mit anderen Pflanzen und mit Tieren schaffen im bunten Wechsel vereint eine fast unübersehbare Mannigfaltigkeit der Lebensverhältnisse, denen die einzelnen Pflanzen und Pflanzenorgane gewachsen sein müssen, wenn sie nicht dem Verderben anheim fallen sollen. Die ökologische Morphologie hat demnach die Frage zu beantworten: Welche Eigentümlichkeiten in Form und Bau ermöglichen es den Organen des Pflanzenkörpers, unter den gegebenen äußeren Umständen sich lebend zu erhalten und die ihnen zukommenden Funktionen zu erfüllen? Form und Bauverhältnisse, durch welche die Organismen und ihre Organe zu bestimmten für sie in Betracht kommenden äußeren Umständen vorteilhaft in Beziehung treten, werden Anpassungen genannt, man kann demnach auch die ökologische Morphologie als Lehre von den Anpassungserscheinungen bezeichnen. Das Wort Anpassung soll dabei nur den Zustand des Angepaßtseins bezeichnen, ohne über das Zustandekommen der Erscheinung etwas auszusagen. Aufschluß über das Vorliegen einer Anpassung kann nur die direkte Beobachtung des lebenden Organismus gewähren. Man hat aber im Laufe der letzten Jahrzehnte vielfach das gesammelte Tatsachenmaterial durch bloße Spekulation zu erweitern gesucht und ist, indem man in jeder minimalen Struktureigentümlichkeit eine weitreichende Zweckmäßigkeit witterte, in populären Darstellungen weit über das Ziel hinausgelangt und durch teleologische Interpretation zu Anschauungen gekommen, die in geradezu romanhaften Vorstellungen vom Seelenleben der Pflanzen gipfeln. Es ist Aufgabe der Wissenschaft das Uebermaß der Spekulation zurückzuweisen und die Lehre von den Anpassungserscheinungen auf die sicheren Grundlagen der exakten Forschung zurückzuführen.

3a) Allgemeine Lebensbedingungen: α) Festigung und Schutz gegen äußere Angriffe. Das Blatt bedarf, wie jedes lebende Organ eines gewissen Zusammenhangs seiner Teile, einer inneren Festigkeit, die ihm ermöglicht, gegenüber den Angriffen der

Schwerkraft, der Atmosphärilien und der Tiere seine Form und seinen Körperbestand zu erhalten.

Die innere Festigkeit der Blattfläche beruht zum Teil auf dem festen Gewebeverband und der Turgeszenz der Parenchymzellen des Mesophylls. Wenn durch starke Wasserverdunstung an heißen Sommertagen der Saftdruck in den Mesophyllzellen sinkt, so werden die großen Blätter mancher Stauden und Kräuter wie der Zuckerrübe, der Georgine, des Tabaks schlaff; wenn der Wasserverlust durch neue Zufuhr ersetzt wird, so kehrt mit dem erhöhten Saftdruck der Zellen die straffe Haltung der Blattfläche wieder. Zum weitaus größten Teil wird aber die innere Festigkeit des Blattes durch ein besonderes Skelettgewebe bedingt, das dem Verlauf der Nerven folgend in vorteilhafter Weise durch das ganze Blatt verteilt ist. Das Skelettgewebe besteht aus strangartigen Gewebepartien von Bastfasern oder Collenchymzellen. Da die dünne Blattfläche durch ihr eigenes Gewicht wie auch durch Wind und Regenfall vorwiegend auf Biegungsfestigkeit in Anspruch genommen wird, so muß es als eine vorteilhafte Baueinrichtung angesehen werden, daß in der Mehrzahl der Fälle das Skelettgewebe der Blattnerven aus zwei hohlschienenartigen oder mit Hohlschienen kombinierten bandartigen Sklerenchym- und Collenchymsträngen besteht, die gegen die Oberflächen des Blattes hin das Leitbündel überdecken (s. Fig. 5). Man hat diese Bauart mit der Verwendung von Eisenträgern in der Ingenieurtechnik verglichen; die Sklerenchymbündel bilden die Gurtungen, als Füllungen fungieren die zwischen ihnen eingeschlossenen Leitbündel und das sie begleitende Parenchym. Nicht selten wird bei größeren Blättern die Wirkung dieser Festigungseinrichtung noch dadurch erhöht, daß eine der Gurtungen in eine an der Blattunterseite rippenartig vorspringende Leiste verlegt ist. Auch der Verlauf der das Skelettgewebe bergenden Blattnerven durch die Blattfläche und ihre relative Stärke gibt zur Vergleichung mit den von der Ingenieurtechnik befolgten Prinzipien Anlaß. Am Dikotylenblatt mit fiederförmiger oder handförmiger Nervatur ist in der Blattbasis an der Ansatzstelle des ganzen Skelettsystems die kräftigste Ausbildung des Festigungsgewebes zu finden; von dieser Stelle aus verlaufen der Mittelnerv und seine Verzweigungen sich gleichmäßig verjüngend gegen den Blattrand, das von ihnen ausgehende Adernetz stellt die Verbindung her zwischen den ausstrahlenden Hauptrippen. Der gegen Verletzung empfindlichere Blattrand ist durch eigene kräftige Randnerven oder durch bogenartige Umbiegung der randläufigen Stränge gesichert; wo am Rande Zähne oder Randlappen auftreten, da ist der einspringende Winkel durch besondere Nerven oder durch eigene Gruppen von Sklerenchymzellen gegen das Einreißen geschützt. Im langgestreckten Blatt der Monokotylen herrschen die parallel oder bogenartig nebeneinander hinlaufenden Nervenstränge vor, die durch Queranastomosen verbunden sind und so mit ihrem Festigungsgewebe einen Gitterrost bilden wie die Eiseneinlagen einer Eisenbetondecke. Ueberall genügt die in der Natur gegebene Anordnung des Skelettgewebes der Forderung der Technik, mit möglichst geringem Materialaufwand, möglichst große Leistungen zu erzielen. Die relativ hohe Elastizität des Skelettgewebes bietet dabei noch den Vorteil, daß plötzliche starke Angriffe auf die Biegungsfestigkeit, wie sie z. B. durch Windstöße oder fallende Tropfen erzeugt werden, durch vorübergehende Deformierung der Fläche abgemildert werden können. Gegen Schlag und Stoß, die die Blattfläche senkrecht treffen, bietet in vielen Fällen der anatomische Bau der Oberhaut einen entsprechenden Schutz. Starke Verdickung und teilweise Verstärkung der Außenwände an den Epidermiszellen, welliger

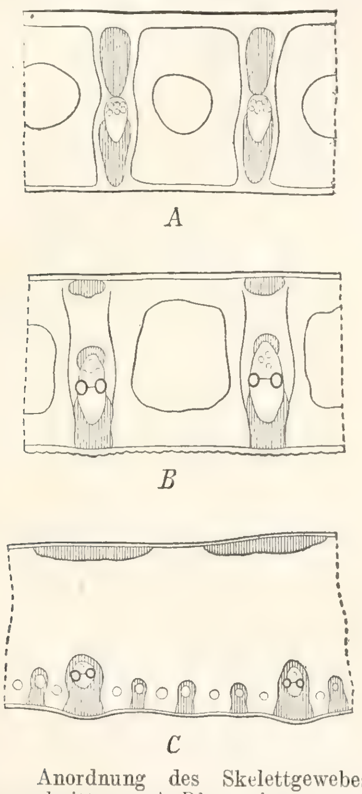


Fig. 5. Anordnung des Skelettgewebes im Blattquerschnitt von A Phormium tenax, B Carex silvatica, C Zea Mais. Das Skelettgewebe ist schraffiert. Nach Haberlandt.

Verlauf der Seitenwände oder kleinzelliger Bau der Oberhaut, Ueberzüge von Haaren, die den Stoß auffangen und gemildert auf die Blattoberfläche einwirken lassen, sind Strukturverhältnisse, deren Wirksamkeit in dieser Richtung nicht in Zweifel gezogen werden kann.

Als eine besondere Festigungseinrichtung mancher Laubblätter müssen die Idioblasten erwähnt werden, vereinzelt auftretende stabförmig gestreckte Steinzellen (s. Fig. 6),

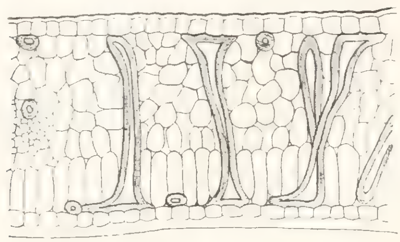


Fig. 6. Blattquerschnitt von Roupala villosa mit Idioblasten. Nach Giesenhagen.

die das Mesophyll senkrecht zur Blattfläche durchsetzen und sich mit fußartiger Verbreitung an die Epidermis der Ober- und Unterseite anlehnen. Sie unterstützen die Wirkung der Baststränge und wirken einer Deformation der Blattspreite entgegen, selbst wenn die Parenchymzellen durch Wasserverlust vorübergehend ihre Turgeszenz eingebüßt haben. Derartige Idioblasten sind in den Blättern vieler Proteaceen aber auch in anderen Familien, wie z. B. bei Camellia-Arten beobachtet worden.

Auch in der äußeren Gestalt des Blattes finden sich manche Einrichtungen, die als Schutzmittel gegen mechanische Angriffe vorteilhaft wirken. Bei den langen schmalen Blättern mancher Gräser, in den Blattabschnitten der Palmen u. a. m. ist die Biegungsfestigkeit dadurch erhöht, daß die Spreite kielig längsgefaltet ist. Aehnlich wirkt die röhrenartige Einrollung mancher Grasblätter oder die Bildung hohler Röhrenblätter bei der Küchenzwiebel. Bei zahlreichen Gewächsen ist die Blattfläche an einem elastischen Stiele befestigt, der es ihr gestattet, dem Stoß des Windes, dem Schlag der fallenden Tropfen auszuweichen. Biegsame Randzähne und Blattlappen wirken als Puffer beim Aneinanderschlagen der Blätter in Sturm und Regen.

Als eine sehr wirksame Einrichtung zur Abwehr eines zerstörenden Angriffes durch die Atmosphärilien muß die Ausbildung vieler kleiner Flächenstücke statt einer großen zusammenhängenden Blattfläche angesehen werden. Wir erblicken diese Anpassung sowohl in den Fällen, wo sich die Belaubung einer Pflanze aus zahlreichen kleineren Einzelblättern zusammensetzt als auch dann, wenn größere Blattflächen wie die der Palmen in einzelne Zipfel aufgelöst sind, oder wenn sich durch Verzweigung der Anlage ein zusammengesetztes Blatt bildet, wie bei den hand- oder fiederförmig zusammengesetzten Blättern vieler Umbelliferen, Ranunculaceen, Rosaceen Leguminosen usw. Hier bietet jedes einzelne Flächenstück dem Winde oder Regen nur eine geringe Angriffsfläche, die durch ihren anatomischen Bau und ihre Befestigung an einem elastischen Stielchen den Angriff leicht abzuwehren vermag. Der Wirkung des Windes auf eine zusammenhängende Fläche von gleicher Größe würden die Festigungseinrichtungen des zusammengesetzten Blattes nicht gewachsen sein. Der Ausbreitung der Blattfläche durch fensterförmige Oeffnungen, wie sie die vielfach als Zimmerpflanze kultivierte tropische Monstera deliciosa zeigt, dürfte eine ähnliche biologische Bedeutung zukommen.

Gegen den Stoß der auffallenden Tropfen, heftiger kurz andauernder Gewitterregen, schützen sich manche Fiederblätter besonders bei den tropischen Leguminosen, aber auch in anderen Pflanzengruppen dadurch, daß sie entweder infolge des Stoßreizes der ersten Tropfen oder veranlaßt durch die dem Regen vorausgehende Verdunkelung des Firmamentes eine Schutzstellung einnehmen. Das bekannteste Beispiel einer solchen Empfindlichkeit der Blätter gegen Stoßreize bietet Mimosa pudica, ein aus Amerika stammender jetzt in den Tropen überall verbreiteter niederer Strauch, dessen Blätter bei Beginn des Regens ihre Blättchen zusammenfalten und dadurch dem Schlag der Tropfen entziehen. Wenn der Regen aufhört oder auch bei minder heftigem gleichmäßig anhaltendem Regen breitet sich das Blatt nach einiger Zeit wieder im Lichte aus.

Der Umstand, daß bei der Ausbildung großer Blattflächen das der Festigung dienende Material unverhältnismäßig vermehrt werden muß, läßt das Auftreten großer zusammenhängender Blattflächen, so vorteilhaft es sonst für die Blattfunktion sein möchte, als unzweckmäßig erscheinen. Der unverhältnismäßig steigende Materialaufwand überwiegt sehr bald den durch die Größe der Blattfläche erzielten Vorteil. Große zusammenhängende Flächen sind deshalb nur selten und unter besonderen Umständen anzutreffen, zumal da noch ein anderer Faktor, die gesteigerte Wasserverdunstung, von der später die Rede sein soll, der Blattgröße ein Ziel setzt. Beispiele großer Blattflächen bieten einige Sumpf- und Wasserpflanzen mit schwimmenden Blattflächen, wie die bekannte tropische Victoria regia;

Die großen Flächen werden hier durch das Wasser getragen und sind den Angriffen des Windes durch ihre Lage ziemlich vollständig entzogen. Unter den Pflanzen des festen Landes mag als eine Ausnahme von der Regel das riesige, gestielte innerlich sehr fest gebaute Blatt gewisser Gunnera-Arten in Costa Rica und Chile genannt werden, unter dem nach Berichten der Reisenden drei Reiter gleichzeitig Schutz gegen den Regen finden können. Die mächtige Ausbildung des Stieles und der Rippen, die derbe Beschaffenheit der Spreitenfläche, die in ihrer Faltung und Biegung an Wellblech erinnert, das Ueberwiegen der Skelettelemente in Stiel und Spreite lassen deutlich die unverhältnismäßige Zunahme des Materialaufwandes gegenüber einer aus kleinen Blattflächen zusammengesetzten Belaubung mit gleich großer Oberfläche erkennen.

Einer Reihe von Angriffen sind die Blätter durch fressende Tiere ausgesetzt, zu denen neben den pflanzenfressenden Vierfüßlern Raupen, Käfer, Blattschneiderameisen, Blattläuse, Schnecken und andere Kleintiere gerechnet werden müssen. Wir wissen, daß bei massenhaftem Auftreten der Verderber manche Pflanzen der Blätter vollständig beraubt werden, während andere gegen den gleichen Feind immun erscheinen. Das beruht zum Teil auf Einrichtungen des Baues und der Zusammensetzung des Blattes die wir demnach als Schutzeinrichtungen ansprechen können. Zum Teil sind diese schützenden Eigenschaften chemischer Natur, im Zellinhalt der Blattgewebe treten Inhaltsstoffe auf, die durch ihren Geruch oder Geschmack die Fresser abschrecken oder durch Giftwirkung den Feind vernichten. Der Gehalt an scharfen Alkaloiden, Bitterstoffen, Gerbsäuren, ätherischen Oelen u. a. m. ist offenbar der Grund dafür, daß die Blätter gewisser Pflanzen regelmäßig von den Weidetieren verschont bleiben, von Raupen, Schnecken usw. selbst im Hunger nicht als Nahrung angenommen werden. Daneben aber kommen auch mechanische Schutzmittel in Betracht. Dornig bewimperte sogenannte Distelblätter, ferner mit scharfen Stichelhaaren oder Brennhaaren besetzte Blätter werden von manchen weichmäuligen Pflanzenfressern gescheut. Bisweilen geht das ganze Blatt durch Metamorphose in Dornbildung auf, wie bei den Blattdornen von Berberis und bei den Kakteen, oder es sind einzelne Teile des Blattgrundes, wie die Nebenblätter gewisser Akazien oder das Blattkissen des Stachelbeerstrauches in Dornen umgewandelt. Lockere Flaumhaare oder kurze oft rückwärts gegen den Blattgrund gerichtete Stachelhaare erschweren kriechenden Fressern das Ankriechen; dicke Epidermis mit starker Cuticula, dickwandige Hypodermschichten, Einlagerung von Kalk oder Kiesel in die Zellwände der Oberhaut und ihre Haarbildungen, Ablagerung von Kalksalzen in Form von Einzelkristallen, Drusen, Raphiden, Sand, Cystolithen in das Blattgewebe, leisten den Mundwerkzeugen der niedern Tiere Widerstand. Nicht selten ist besonders der Blattrand, der in erster Linie den Angriffen der Käfer und Raupen ausgesetzt ist, mit Sicherungseinrichtungen ausgestattet, indem randläufige Bastbündel die Blattfläche einsäumen oder indem der Rand mit rauhen, scharfen, verkieselten Höckern besetzt ist, die oft so hart und fest sind, daß sie uns bei Berührung Schnittwunden an den Händen verursachen können. Derartige bei Gräsern und Seggen häufige, scharfrandige Blätter werden als S ä g e b l ä t t e r bezeichnet.

Auch das Vorhandensein von Milchsaftschläuchen, die nahe unter der Oberfläche enden oder gar in Form von Härchen über die Fläche hervorragen, gehört hierher. Der infolge des Saftdruckes aus der kleinsten Verletzung hervordringende Tropfen verscheucht kleinere Tiere, vielleicht sind auch die im Milchsaft enthaltenen chemischen Substanzen bei der Abwehr wirksam.

Als eine vorteilhafte Einrichtung, die der Zerstörung der Blätter durch mechanische Angriffe entgegenwirkt, muß schließlich auch die Befähigung des Blattgewebes angesehen werden, Wundverschlüsse zu bilden, durch die eine verletzte Stelle gegen den gesunden Gewebekörper abgegrenzt wird. Offene Wunden, die leicht zu Einbruchstellen für parasitische Pilze werden können, werden durch ein im angrenzenden gesunden Gewebe sich bildendes Korkgewebe verschlossen.

β) V e r s o r g u n g m i t S a u e r s t o f f. Für die Lebenderhaltung des Blattgewebes ist wie für jedes andere Pflanzengewebe die ausreichende Versorgung mit Sauerstoff für die Atmung eine unerläßliche Bedingung. Die L u f t b l ä t t e r, d. i. die Blätter der Landpflanzen und die auftauchenden Blätter der Wasserbewohner, sind jederzeit mit der Atmosphäre in direkter Berührung. Eine unmittelbare Aufnahme des Gases durch die Oberfläche wird allerdings durch die Cuticula verhindert. Die Blattzellen decken ihren Sauerstoffbedarf aus der in den Intercellularräumen enthaltenen Innenluft, die durch die Spaltöffnungen der Oberhaut hindurch mit der Außenluft in Austausch steht. Die Hohlräume des Blattinnern bilden mit den Spaltöffnungen ein alle Teile des Blattes durchziehendes Durchlüftungssystem. Die Zahl der Ausgangsöffnungen ist sehr groß, auf einen Quadratmillimeter Blattfläche werden oft bis zu mehreren hundert Spaltöffnungen ge-

zählt, die einzeln liegen oder gruppenweise oder zu Reihen einander genähert sind. Am häufigsten werden bei bifacialen Luftblättern die Spaltöffnungen auf der Blattunterseite angetroffen, an der das lakunöse Schwammparenchym die größte Menge der Innenluft birgt. Auf der Oberseite fehlen vielen dieser Blätter die Stomata gänzlich; bei anderen treten sie oberseits in geringerer Zahl auf. Isolaterale Luftblätter, wie die vieler Gräser, zeigen auch wohl annähernd gleiche Verteilung der Spaltöffnungen auf beiden Blattseiten. Bei den Schwimmblättern, d. i. den oberflächlich schwimmenden Blättern der Nymphäen und anderer Wasserpflanzen ist nur die mit der Atmosphäre in Berührung stehende Blattoberseite mit Spaltöffnungen versehen. Auch bei Landpflanzen kommt bisweilen eine Bevorzugung der Blattoberseite durch die Spaltöffnungen vor, eine Erscheinung, die aber weniger mit der Sauerstoffversorgung als vielmehr, wie später zu zeigen ist, nebst manchen anderen Eigentümlichkeiten des Spaltöffnungsapparates mit der Wasserökonomie des Blattes in Beziehung steht.

Die Tauchblätter, d. i. die untergetaucht bleibenden Blätter vieler Wasserpflanzen, sind in bezug auf die Versorgung mit Atemluft minder günstig gestellt als die Luftblätter, sie sind auf die im Wasser gelöste Sauerstoffmenge angewiesen. Da der Sauerstoff hier nicht in Gasform zur Verfügung steht, so würde ein intercellulares Durchlüftungssystem nutzlos sein. Den Tauchblättern fehlt das zusammenhängende System luftführender Intercellularräume. Daß vereinzelt bei Tauchblättern Spaltöffnungen in geringer Zahl gewissermaßen als Reminiszenz an ein früheres Luftleben der Pflanze auftreten können, mag nebenbei bemerkt sein; eine Funktion bei der Sauerstoffaufnahme kommt ihnen nicht zu. Diese erfolgt vielmehr bei allen Tauchblättern direkt durch die Zellen der Oberhaut, die nur eine äußerst zarte dem Wasserdurchtritt nicht hindernde Cutikula ausbilden. Da die Leitung des mit dem Wasser in Lösung aufgenommenen Sauerstoffes zu den Zellen des Blattinnern nur langsam durch Diffusion von Zelle zu Zelle erfolgen kann, so wird die Versorgung der einzelnen Zellen um so schwieriger, je weiter sie von der aufnehmenden Oberfläche entfernt liegen. Im Zusammenhang damit finden wir bei den Tauchblättern niemals dicke Parenchymlagen entwickelt. Ihre Blattspreiten sind ausnahmslos dünnflächig. Sie bilden nur selten größere zusammenhängende Flächenstücke wie die durchscheinenden Tauchblätter von Nuphar oder gewissen Potamogetonarten. Häufiger bilden sie lange schmale Bänder, die im bewegten Wasser flottieren, so die Blätter der Seegräser, die Tauchblätter von Sagittaria, die Blätter der Tiefwasserform von Hippuris u. a. Am häufigsten treffen wir die Tauchblätter reichlich verteilt und in feine fädliche Zipfel aufgelöst. Diesen letzteren Typ vertreten die wasserbewohnenden Utrikularien, Myriophyllum, Ceratophyllum, die Tauchblätter der H o t t o n i a p a l u s t r i s, der Wasserhahnenfüße u. a. m. Die bedeutende Entwickelung der mit dem Wasser in Berührung tretenden Oberfläche bei der in feine Fäden aufgelösten Blattspreite erscheint als ein besonderer Vorteil für die Aufnahme der Atemluft aus dem Wasser. Wir müssen diesem Typ auch das seltsame Tauchblatt der madagassischen Gitterpflanze (A p o n o g e t o n f e n e s t r a l i s s. Fig. 7) anschließen, dessen breite Fläche von zahlreichen fensterförmigen Oeffnungen durchbrochen ist, so daß die dazwischen stehenbleibenden Rippen ähnlich wie die Zipfel eines zerschlitzten Tauchblattes fadendünne Gewebestränge bilden.

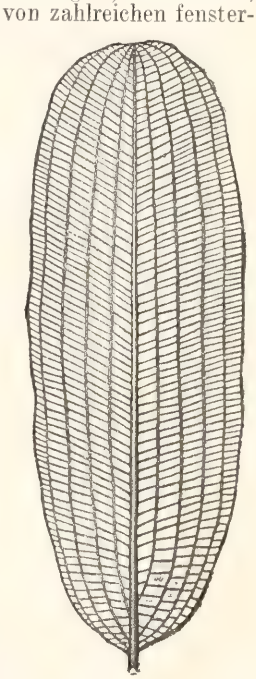


Fig. 7. Gitterartig durchbrochenes Blatt von A p o n o g e t o n f e n e s t r a l i s.

Die Beziehungen der geschilderten Blattformen zu dem Wasserleben treten bei den Pflanzen besonders auffällig hervor, die sich nur mit einem Teil ihres Vegetationsapparates unter Wasser befinden. Die Blätter, welche aus dem Wasser auftauchend als Schwimmblätter leben oder durch den sich streckenden Sproßteil oder Blattstiel über das Wasser in die Luft emporgehoben werden, zeigen ganz regelmäßig anderen Bau und andere Gestalt als die Tauchblätter. Man bezeichnet das Vorkommen von zweierlei dem Bau und der Gestalt nach verschiedenen Laubblättern an derselben Pflanze als Heterophyllie. So kommen neben den durchscheinenden Tauchblättern bei Nuphar dicke Schwimmblätter vor, die in Breite und Stiel ein wohlentwickeltes Durchlüftungssystem und auf der Blattoberseite reichlich Spaltöffnungen tragen. Sagittaria entwickelt neben den bandförmigen Tauchblättern Luftblätter

mit pfeilförmiger Breite und reichentwickeltem Intercellularsystem; neben den ganz in fädliche Zipfel aufgelösten Tauchblättern einiger Wasserhahnenfüße sind breitflächige Schwimmblätter vorhanden; ein in seichtem Wasser wachsender Sproß von Ranunculus aquatilis, Limnophila heterophylla



Fig. 8. Sproß von Limnophila heterophylla mit verschiedengestalteten Wasserblättern und Luftblättern. Aus Goebel, Organographie.

(s. Fig. 8), Bidens Beckii u. a. trägt unter Wasser fein zerteilte, über Wasser breitflächige Blattspreiten. Im allgemeinen zeigt sich das Durchlüftungssystem bei den Schwimmblättern und den auftauchenden Luftblättern der Wasserpflanzen ganz besonders entwickelt, indem sowohl in der Fläche als auch im Gewebe des Stiels weite intercellulare Luftkammern ausgebildet sind. Durch diese großen Hohlräume wird den unter Wasser befindlichen Teilen der Pflanze gewissermaßen eine innere Atmosphäre geschaffen, aus der sie ihren Sauerstoffbedarf leichter decken können als durch direkte Aufnahme aus dem Wasser. Bei den in sauerstoffarmem Sumpfboden wurzelnden Pflanzen sind vielfach ähnliche Bauverhältnisse des Durchlüftungssystems anzutreffen, die dem Gewebe ein auch äußerlich wahrnehmbares schwammiges Gefüge verleihen. Auch bei ihnen stellen weite Innenräume der Blattgewebe die Wege dar, auf denen die im sauerstoffarmen Medium steckenden Teile mit Atemluft versorgt werden.

γ) Wasserökonomie. Einen sehr wichtigen Faktor in der Lebensgeschichte des Blattgewebes bildet die Wasserökonomie des Blattes. Es handelt sich dabei um zwei Vorgänge, die Zuleitung und die Abgabe des Wassers. Beide Prozesse müssen miteinander in Wechselwirkung stehen und reguliert sein; andernfalls müßte ein Wassermangel oder ein Wasserüberfluß das Blattgewebe vorübergehend oder auch dauernd schädigen und die Funktion des Blattes stören.

Die Zuleitung des Wassers erfolgt bei vielen im Wasser untergetaucht lebenden Blättern direkt durch Wasseraufnahme mit der Oberfläche; die zarte Ausbildung der Cuticula wie die Entwickelung einer verhältmäßig großen Oberfläche, die wir bei den Tauchblättern der Wasserpflanzen bereits kennen gelernt haben, bietet dabei den Vorteil, daß zahlreiche Zellen direkt aus der Quelle versorgt werden, während den nicht an der Oberfläche liegenden Zellen des Blattgewebes das Wasser auf kürzestem Wege durch Osmose zuströmt. Im Zusammenhang damit findet man in den Tauchblättern der Wasserpflanzen die Elemente der Leitbündel, die einer schnellen Fortleitung des Wassers auf größere Strecken hin zu dienen hätten, wenig entwickelt. Gänzlich wurzellose Wasserpflanzen, wie die wasserbewohnenden Utrikularien zeigen, daß die direkte Aufnahme des Wassers durch die Blattoberfläche den gesamten Wasserbedarf dieser untergetaucht schwimmenden Wasserpflanzen zu decken vermag. Ja, selbst Pflanzen mit auftauchenden Blättern können auf die gleiche Weise ausreichend versorgt werden. So besitzt Salvinia, eine oberflächlich schwimmende Gefäßkryptogame (s. Fig. 9), neben ihren unbenetzbaren

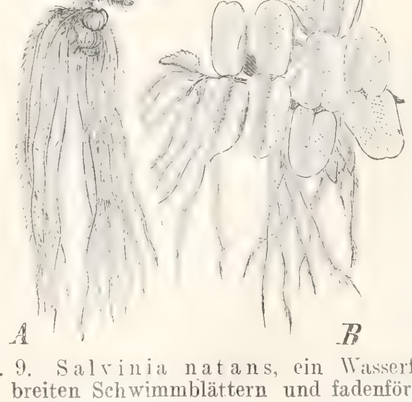
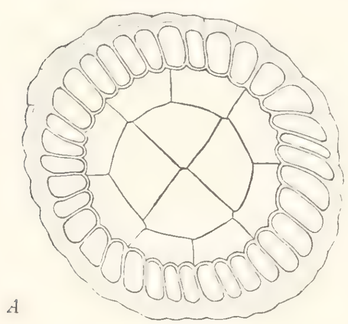


Fig. 9. Salvinia natans, ein Wasserfarn mit breiten Schwimmblättern und fadenförmig zerschlitzten, herabhängenden Wasserblättern. A von der Seite, B von oben gesehen.

Schwimmblättern noch feingeschlitzte Wasserblätter, die von dem horizontal schwimmenden Sproß nach abwärts ins Wasser hinabhängen und die Wasserversorgung der gänzlich wurzellosen Pflanze betätigen.

Daß auch den Laubblättern der Landpflanzen die Befähigung zur direkten Wasseraufnahme nicht gänzlich mangelt, kann aus dem bekannten Versuchsergebnis geschlossen werden, daß ein abgeschnittener belaubter Gabelzweig lange frisch bleibt, wenn man nur den einen Gabelast mit der Spitze voran in Wasser steckt. Indessen spielt bei der Mehrzahl der Bäume, Stauden und Kräuter unserer Breiten diese Befähigung im normalen Leben der Pflanze offenbar keine Rolle. Dagegen findet sich in tropischen Gegenden eine große Zahl von Gefäßpflanzen, die sich durch direkte Aufnahme des durch Regenfall oder Taubildung dargebotenen Wassers versorgen. In den immer feuchten Regenwäldern der Tropen beider Hemisphären leben zahlreiche Arten der Hautfarne (Hymenophyllaceen), deren kannt. Wie sehr für alle die dauernde Benetzung der Blattspreiten ein Lebensbedürfnis bildet, zeigt der Umstand, daß sie nur in der immerfeuchten Luft des Waldinnern gedeihen, und daß alle Hymenophyllaceen verdorren, wenn in ihrer Nähe etwa durch das Umstürzen eines Baumriesen eine Lücke in dem Laubdach entsteht, die den Feuchtigkeitsgehalt der Innenluft des Waldes herabsetzt. Eine zweite Gruppe von Landpflanzen, deren Blätter das Wasser direkt aufnehmen, bilden gewisse auf Baumästen wohnende Bromeliaceen, deren Wurzeln den feuchten Erdboden nicht erreichen. Die Blätter dieser Formen sind breit zungenartig in dieser Rosette vereinigt, der Blattgrund ist scheidenartig verbreitert und schließt sich mit seinen Rändern dicht an die Nachbarblätter an, so daß am Grunde jedes Blattes eine bisweilen löffelartig erweiterte Nische gebildet wird, in der sich Tau- und Regenwasser ansammelt. Für die Ausnutzung dieses Wasservorrates durch die Blätter dienen eigentümliche Schuppenhaare (s.



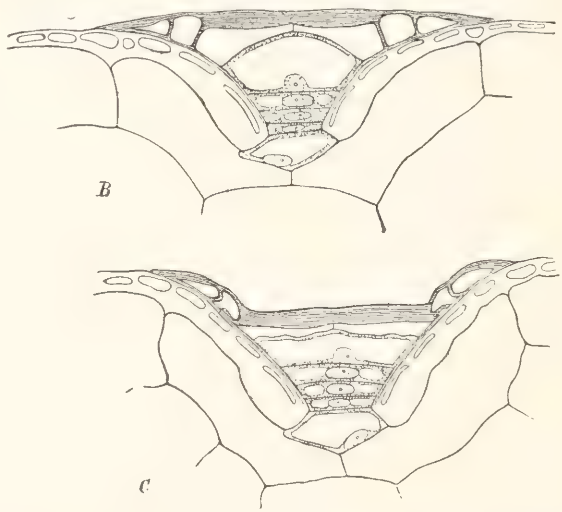


Fig. 10. Saugschuppen von Vriesea. A Oberfläche; B Durchschnitt durch eine benetzte Schuppe; C Durchschnitt durch eine trockene Schuppe. Vergrößert. Nach Haberlandt.

Blätter ganz ähnlich wie die Tauchblätter der Wasserpflanzen gebaut sind. Sie sind dünnflächig, meist, von den Nerven abgesehen, nur aus einer einzigen Zellschicht gebildet, häufig auch in schmale Zipfel aufgelöst, und die Leitungsbahnen für Wasser sind rudimentär. An den Blättern vieler Hymenophyllaceen sind durch eigentümlichen Haarbesatz, wellige Faltung der Blattflächen, Auftreten von lamellenartigen Auswüchsen u. a. m. Einrichtungen geschaffen, die zum Festhalten des Tau- oder Regenwassers dienen, so daß die Spreiten dauernd benetzt bleiben. Kleine Formen leben in dem dichten Moosrasen, der die Stämme der Urwaldbäume überzieht, unter ihnen sind auch einige wurzellose Arten bekannt. Fig. 10), die an dem mit Wasser benetzten Grund der Blattoberseite sehr zahlreich angeordnet sind. Sie haben kreiselförmige Gestalt und stehen mit ihrem dünnwandigen Stiel im Grunde einer trichterförmigen Grube, deren obere Oeffnung sie mit ihrer dickwandigen oberen Schuppenfläche nahezu vollständig verschließen. In den schmalen Spalt zwischen der Schuppe und der Grubenwand dringt das Wasser ein und wird von den dünnwandigen Zellen des Stieles resorbiert. Wenn das Wasser in der Umgebung einer Schuppe fehlt, so sinken die Zellen der oberen Scheibe zusammen und pressen sich dicht gegen die Grubenwandung, so daß der wasserabsorbierende Teil der Schuppe wie in einem Futteral geborgen und gegen

Vertrocknung geschützt ist, bis neue Benetzung die ursprüngliche Stellung wieder herstellt. Einige Bromeliaceen, wie die wurzellose Tillandsia usneoides, deren Blätter durch verlängerte Internodien getrennt sind, so daß keine basalen Wasserbehälter zustande kommen, tragen die Saugschuppen über die ganze Blattfläche auf beiden Seiten dicht gedrängt. Jede Benetzung füllt hier die kapillaren Zwischenräume zwischen den Schuppen und der Epidermis mit Wasser, das, von den Stielzellen der Saugschuppen langsam aufgenommen, die Blattfläche für längere Zeit versorgt.

Bei den meisten Luftblättern erfolgt die Zuführung des Wassers normalerweise vom Sproß her durch die Wasserleitungsbahnen. Das von der Wurzel aus dem Boden aufgenommene Wasser steigt durch das Gefäßbündelsystem oder durch den jüngsten Holzring des Sprosses empor und wird von den an sie anschließenden Blattspursträngen in das Gefäßbündelsystem des Blattes übergeführt. Die Leistungsfähigkeit der Leitungsbahnen steht mit der Größe ihres Querschnitts in direktem Verhältnis.

Wir können in diesem Zusammenhang die Verteilung der Blattnerven in der Spreite mit der Wasserleitung einer Stadt vergleichen. In weiten Strängen von außen zugeleitet verteilt sich das Wasser in immer engere Stränge des Leitungsnetzes, bis es in den äußersten feinsten Strängen den Verbrauchern, d. i. den einzelnen Arealen des Blattparenchyms, zur Verfügung steht. Es ist dabei ohne Belang, ob die Zufuhr von außen durch einen im Blattstiel verlaufenden ein- oder mehrfachen Hauptstrang erfolgt wie bei den meisten Dikotylen, oder ob wie bei den Monokotylen mehrere Stränge nebeneinander hinlaufend das Wasser den einzelnen Blatteilen zuleiten. Wesentlich ist dagegen, daß jedem kleinsten Areal der Blattfläche eine Gelegenheit zur Wasserentnahme geboten wird und es ist leicht ersichtlich, wie durch die verschiedenen Typen der Blattnervatur diese Forderung in zureichender Weise erfüllt ist. Dadurch, daß das ganze Leitungssystem durch die Queranastomosen oder durch die feinen zu Maschen aneinander schließenden Endverzweigungen zu einem Netzwerk verbunden ist, wird die Gefahr eines Wassermangels auch für den Fall verringert, daß einmal durch zufällige Verletzung eine der Hauptleitungsbahnen unterbrochen wird.

Die Wasserabgabe erfolgt bei allen mit der Luft in Berührung stehenden Blättern durch Wasserverdunstung, d. h. Abgabe von Wasserdampf an die Atmosphäre. Diese Wasserverdunstung ist zunächst ein rein physikalischer Prozeß. Die Menge des von einer Fläche in der Zeiteinheit verdunsteten Wassers ist abhängig von der Temperatur und von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft: je höher die erstere und je geringer der letztere, desto größer ist die abgegebene Wassermenge. Die Verteilung des von einer verdunstenden Oberfläche abgegebenen Wasserdampfes geht in der ruhenden Luft nur langsam vor sich; Luftbewegung beschleunigt den Prozeß, indem sie die feuchtere Luftmenge über der verdunstenden Fläche durch aufnahmsfähigere Luftteile fortwährend ersetzt. Bei den Blättern der Pflanzen wird die Verdunstung außerdem durch den Bau der Gewebe beeinflußt: die Cuticula, welche

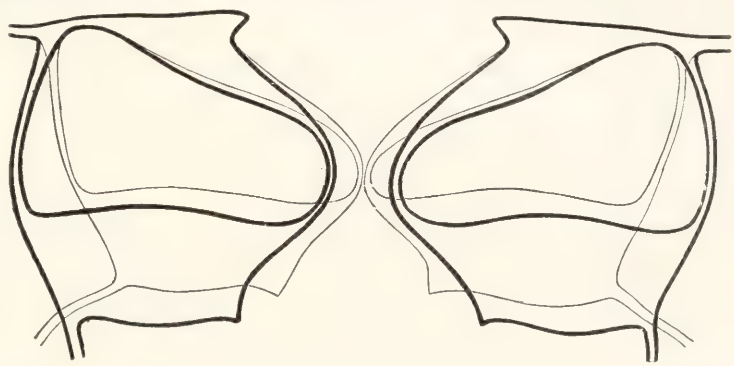


Fig. 11. Querschnitt einer Spaltöffnung von Helleborus im geöffneten und geschlossenen Zustande. Nach Schwendener.

die Außenwand der Epidermiszellen überzieht, läßt die Wasserteilchen des Blattinnern nur schwer passieren und setzt dadurch die Verdunstungsgröße sehr wesentlich herab. Die Spaltöffnungen der Oberhaut bilden aber einen von der Cuticula nicht behinderten Ausweg für die wasserdampfgesättigte Binnenluft des Durchlüftungssystems. Ihr Bau und ihr physiologisches Verhalten regulieren den Verdunstungsvorgang, so daß die Transpiration des Blattes einen wesentlich verschiedenen Verlauf zeigt gegenüber der rein physikalischen Wasserverdunstung einer feuchten Oberfläche. Die Schließzellen (s. Fig. 11) sind so gebaut, daß bei vermindertem Turgordruck die gegen den Spalt gekehrten Ränder sich vorschieben und dadurch den Spalt verengern oder gänzlich schließen; bei steigendem Turgor runden sich die Schließzellen derart auf, daß die Spaltenränder auseinanderweichen und die

Oeffnung erweitern. Die Turgorschwankungen in den Schließzellen, welche das Oeffnen und Schließen des Spalts bewirken, sind von verschiedenen Faktoren abhängig, am nachdrücklichsten aber werden sie beeinflußt durch Wassermangel oder -Ueberfluß im Innern des Blattes und durch Trockenheit oder Feuchtigkeit der äußeren Luft. Wenn demnach die dem Blatt zugeführte Wassermenge sich verringert oder wenn die Lufttrockenheit die Verdunstungsgröße steigert, so schließen sich die Spalten und setzen dadurch die Transpiration in vorteilhafter Weise herab. Steht dagegen das Blatt im Vollgenuß des Wassers und ist keine Gefahr, daß die Trockenheit der Luft die Blattgewebe schnell ausdörrt, so sind die Spalten weit geöffnet und lassen dem in den Durchlüftungsräumen angesammelten Wasserdampf freie Bahn.

Außer dieser regulatorischen Wirksamkeit der Spaltöffnungen finden sich im Bau der Laubblätter noch zahlreiche Einrichtungen, die als Anpassungen an die Feuchtigkeitsverhältnisse der Umgebung gedeutet werden müssen. Wasserarmer Sandboden der Steppen und Wüsten, salzreicher Boden des Meeresstrandes, sauerstoffarmer Sumpfboden, ständig naßkalter Boden der Berghalden im Hochgebirge und andere ähnliche Bodenklimate erschweren den Wurzeln der Pflanzen die Wasseraufnahme, so daß die Blätter nur spärliche Wassermengen zur Verfügung haben. An solchen Standorten sind die Blätter mit Baueinrichtungen versehen, die geeignet sind, die Transpiration herabzusetzen.

Durch eine dicke Cuticula, deren Wirksamkeit bisweilen noch durch Auflagerung von Wachs oder lackartigen Substanzen unterstützt wird, ist die kutikulare Transpiration der Epidermiszellen auf ein Minimum reduziert oder völlig aufgehoben. Die Zahl der Spaltöffnungen, die auf der Flächeneinheit stehen, ist auffallend gering. Die Spalten haben geringen Durchmesser. Durch mächtige Entwickelung ihrer äußeren Kutikularleisten wird ein großer nach außen nur in einem engen Spalt sich öffnender Vorhof geschaffen, oder es entsteht durch Hinabrücken der Schließzellen zwischen die benachbarten Epidermiszellen eine tiefe äußere Atemhöhle, so daß der wasserdampfreichen Binnenluft der Ausweg erschwert wird. Durch Bewuchs der spaltöffnungführenden Blattfläche mit dichtem Wollhaarfilz (s. Fig. 12) oder mit sich teilweise deckenden Schuppenhaaren wird ein System windstiller Räume geschaffen, aus dem die dampfreichere Luft vor den Spalten selbst bei windigem Wetter nur langsam fortgeführt werden kann. Eine Verlagerung der Spalten in windstille Räume ist auch bei den sogenannten Rollblättern zu konstatieren, wie sie bei zahlreichen Erikaceen und bei anderen Pflanzen trockener Standorte angetroffen werden. Hier sind die Blattränder derart nach unten umgerollt, daß die spaltenführende Blattunterseite von ihnen größtenteils oder gänzlich verdeckt wird (s. Fig. 13).

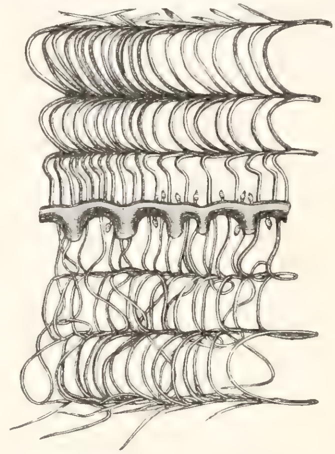


Fig. 12. Querschnitt durch ein Blatt von Espeletia. Achtmal vergrößert. Beide Blattseiten sind dicht mit lockig gewundenen Wollhaaren bedeckt. Nach Goebel.

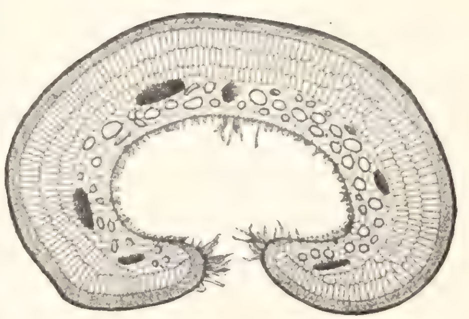


Fig. 13. Querschnitt durch ein Rollblatt von Berberis empetrifolia. Vergrößert. Nach Goebel.

Auch schuppenförmige Blätter werden bei Pflanzen, denen die Wasseraufnahme durch die Verhältnisse des Bodenklimas erschwert ist, häufig angetroffen. Sie tragen die Stomata auf der Oberseite, die sich an die Sproßachse anschmiegt. Der von ihnen abgegebene Wasserdampf gelangt also zunächst in den engen Spalt zwischen Blatt und Sproß und kann von dort nur ganz allmählich in die freie Atmosphäre entweichen.

Neben den schuppenförmigen können auch die stielrunden stabförmigen Binsenblätter (junkoide Blätter) und die Nadel-

blätter der Koniferen (pinoide Blätter) als eine Baueinrichtung zur Herabsetzung der Transpiration angesehen werden, da die Stab- resp. Nadelform gegenüber der flächenförmig ausgebreiteten Spreite von gleicher Masse eine Verringerung der verdunstenden Oberfläche bedeutet. Dasselbe Prinzip der Oberflächenverringerung können wir bei gewissen neuholländischen Akazien, die eine weitgehende Metamorphose des Blattes aufweisen, zur biologischen Erklärung heranziehen. Von dem reichgefiederten Blatt, das den meisten Akazien eigen ist, wird hier nur der etwas flächenförmig verbreiterte Blattstiel entwickelt. Da die Keimpflanzen an ihren Erstlingsblättern noch die Spreite tragen (s. Fig. 14), so kann



Fig. 14. Keimpflanze von Acacia melanoxylon. Die unteren Blätter bilden noch Blattspreiten, die oberen sind Phyllodien.

man bei ihnen den allmählichen Uebergang von dem gefiederten Blatt zu den als Phyllodien bezeichneten assimilierenden Blattstielen deutlich verfolgen. Die Steilstellung der Fläche, die hier durch die Verbreiterung des Stieles in senkrechter Richtung erreicht wird, ist gleichfalls einer Verringerung der Transpiration günstig, da die Bestrahlung der Fläche durch die hochstehende Sonne und damit eine die Verdunstung fördernde Erwärmung des Gewebes vermieden wird. Wir dürfen wohl die Steilstellung bei den Blättern der Irisarten, den sekundären Blättern der Eukalyptusbäume, die Blattstellung der sogenannten Kompaßpflanzen u. a. m. in der gleichen Weise deuten. Als extremster Schritt auf dem mit der Verringerung der verdunstenden Blattfläche eingeschlagenen Wege muß die gänzliche Unterdrückung der Laubblattbildung bei Kakteen, Euphorbien u. a. m. angesehen werden.

Neben den morphologischen Eigentümlichkeiten der Blätter, die eine Anpassung der Transpiration an die spärliche Wasserzufuhr bedeuten, kommt schließlich auch das physiologische Verhalten der Laubblätter in Betracht, insbesondere die Erscheinungen des Pflanzenschlafes und des herbstlichen Laubfalles. Als Pflanzenschlaf bezeichnet man das Verhalten zahlreicher Gewächse mit zusammengesetzten Blättern, z. B. Mimosa, Phaseolus, Oxalis, die ihre während des Tages ausgebreiteten Spreitenflächen am Abend zusammenfalten und bis zum Morgen in dieser Stellung belassen. Die Transpiration der in der Nachtstellung aneinander gelegten Flächen wird dadurch bedeutend vermindert, ohne daß die Funktion des Laubblattes, die sich nur im Tageslicht abspielen kann, durch die vorübergehende Oberflächenverringerung beeinträchtigt würde. Der Laubfall hat weniger für die Wasserökonomie des einzelnen Blattes, als vielmehr für die der ganzen Pflanze eine hervorragende Bedeutung; er hebt für die der Vegetation ungünstige Jahreszeit, in unseren Breiten während des Winters, in tropischen Ländern während der Trockenperiode den durch die Transpiration der Blätter entstehenden Wasserverlust vollständig auf.

An Standorten, deren Feuchtigkeitsverhältnisse den Blättern der Pflanzen jederzeit den vollen Wassergenuß sichern, weisen die Blätter Baueinrichtungen auf, die einer intensiven Transpiration günstig sind. Zarte Cuticula, zahlreiche und weite Spaltöffnungen, große dünne Blattflächen, Befestigung der Blattflächen an leichtbeweglichen Stielen sind der Wasserabgabe förderlich. Oft treten noch spezielle Einrichtungen hinzu. So sind z. B. bisweilen die Spaltöffnungen über die Blattoberfläche emporgehoben, oder die Blatteile zeigen Eigenbewegungen, welche die Fortführung des vor den Spalten angesammelten Wasserdampfes befördern, oder es sind einzelne Stellen des Blattes dunkel gefärbt, wodurch bei Bestrahlung die Innenwärme und mit ihr die Wasserverdunstung gesteigert wird.

Wenn nun auch durch die geschilderten Baueinrichtungen der Blätter innerhalb weiter Grenzen ein Ausgleich zwischen Wasseraufnahme und Wasserabgabe gesichert erscheint, so kann doch trotz der regulierenden

Wirkung des Spaltöffnungsapparates nicht vermieden werden, daß bei plötzlichen Schwankungen der Feuchtigkeitsverhältnisse in Luft und Boden zeitweilig ein Wassermangel oder ein Wasserüberfluß im einzelnen Blatt entsteht. Wassermangel hat zunächst eine Turgorverminderung des Blattgewebes zur Folge, die sich bisweilen äußerlich in dem Schlaffwerden der Spreite und des Stieles bemerkbar macht. Wenn die ungünstigen äußeren Umstände, die den Wassermangel verursacht haben, von kurzer Dauer sind, wenn etwa auf den heißen Sommertag, an dem die Blätter durch zu starke Transpiration welk wurden, eine kühlere Nacht folgt, so wird das Manko ausgeglichen und das Gleichgewicht zwischen Ein- und Abfuhr leicht wieder hergestellt. Dauernde Störung dieses Gleichgewichtes hat aber für das Blatt bedeutende Schädigung zur Folge und kann zur Sistierung seiner Funktion und zum frühzeitigen Absterben führen, was wir im Land- und Gartenbau in extrem trockenen, heißen Sommern mit Schaden beobachten können.

Die Nachteile, die dem Blatt aus einem Wasserüberschuß erwachsen können, sind weniger offensichtlich. Einer anfänglichen Turgorsteigerung würde ein Austritt des Wassers in die Intercellularräume folgen müssen, der bei längerer Dauer zu einer Verstopfung der Luftwege im Blattinnern und damit zum Erstickungstod der Zellen führen könnte, wenn nicht Vorrichtungen vorhanden wären, den Ueberschuß in anderer Weise zu beseitigen. Solche Vorrichtungen besitzen aber die meisten dieser Gefahr ausgesetzten Blätter in der Befähigung, Wasser in Tropfenform auszuscheiden. Das Wasser wird vom Sproß her mit einer gewissen Kraft in das Blatt hineingepreßt, und steht also in dem Leitungsnetz der Nervatur unter einem hydrostatischen Druck, der hier wie in anderen Pflanzenteilen als Blutungsdruck bezeichnet wird. Wenn derselbe eine gewisse Höhe erreicht hat, so beginnt die Ausscheidung von Tropfen (Guttation) an bestimmten Stellen des Blattes. Häufig sind die Blattspitze oder die Randzähne oder andere, Nervenendigungen bergende Randstellen der Ort der Guttation. Am Morgen nach einer feuchtwarmen, windstillen Sommernacht findet man bei uns an den Blättern sehr zahlreicher Kräuter und Stauden derartige ausgeschiedene Tropfen, die gemeinhin für Tautropfen gehalten werden. Sie fallen ab oder verdunsten bei zunehmender Tageswärme. Im feuchtwarmen Tropenklima ist die Erscheinung nicht minder häufig auch bei Bäumen und Sträuchern zu beobachten. Die Menge des auf diesem Wege aus dem Blatt entfernten Wassers ist nicht unbeträchtlich. Ein extremer Fall ist bei dem Blatt einer Colocasia genauer beobachtet worden, welches bei günstiger Wasserzufuhr und ungünstigen Transpirationsbedingungen aus seiner Spitze in der Minute mehr als 100 Tropfen hervorpreßt, und in einer Nacht etwa 100 ccm tropfbaren Wassers abscheiden kann. Die Gewebestellen, an denen die Wassertropfen an Blättern austreten, werden als Hydathoden bezeichnet. Sie sind entweder Wasserspalten (s. Fig. 15), d. h. den Spalt-

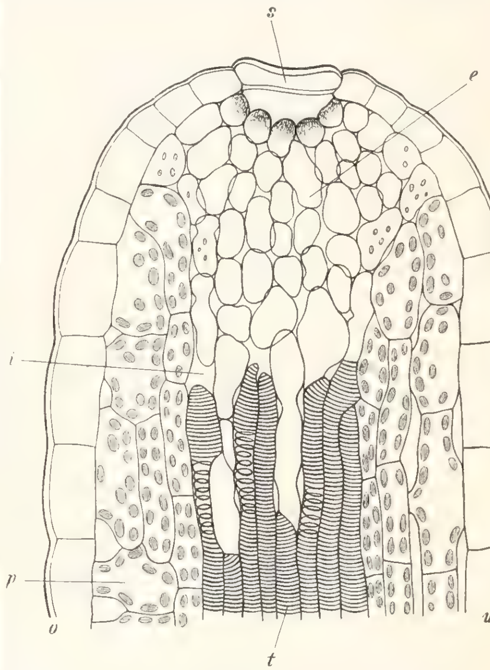


Fig. 15. Längsschnitt durch einen Blattzahn von Primula sinensis, der eine Wasserspalte trägt. Vergrößert. o Oberseite, u Unterseite, p Palisadenzelle, t Tracheiden des Leitbündelendes, e Epithem, s eine Schließzelle der Spalte.

öffnungen ähnliche, aber von zwei unbeweglichen Schließzellen begrenzte Spalten in der Epidermis, unter denen ein als Epithem bezeichnetes mit einer Bündelendigung in Zusammenhang stehendes Parenchym das Wasser abgibt, oder sogenannte Epidermalhydathoden, in die Epidermis eingebaute Komplexe von Drüsenzellen, die das Wasser durch ihre Wände hindurch nach außen pressen. In vereinzelten Fällen hat man gefunden, daß auch gewöhnliche Epidermiszellen durch ihre Außenwand Wassertropfen austreten lassen können, oder daß das Wasser aus gewöhnlichen Luftspalten hervordringt, in deren Atemhöhle es durch die benachbarten Mesophyllzellen abgeschieden war.

Eine besondere Bedeutung gewinnt die Befähigung zur Abgabe von Wassertropfen

durch das Blatt bei einigen parasitischen Pflanzen, die nur unterirdische schuppenförmige Blätter ausbilden und deswegen keine größeren transpirierenden Oberflächen besitzen. Bei der Schuppenwurz, Lathraea squamaria und einigen Verwandten sind die am Rhizom auftretenden hohlschuppenförmigen Blätter an der der Blattunterseite entsprechenden Innenfläche mit Hydathoden bedeckt, welche durch eine reichliche Abscheidung von tropfbarem Wasser in dem Pflanzenkörper die Wasserbewegung und den damit verknüpften Zustrom von Nahrung aus der bewucherten Nachbarpflanze unterhalten.

Es ist noch kurz auf die Wasserabgabe der Tauchblätter der Wasserpflanzen hinzuweisen. Die Angaben, welche die Literatur darüber bietet, sind sehr spärlich. Von einer Wasserabgabe durch Transpiration kann selbstverständlich nicht die Rede sein. Im Blatt der wurzellosen Tauchpflanzen dürfte von einer anderen Wasserbewegung als die durch Osmose und die chemische Umsetzung bewirkte kaum die Rede sein. Die Tauchblätter bewurzelter Pflanzen können sehr wohl durch den Druck des aufsteigenden Wasserstroms eine kontinuierliche Wasserbewegung besitzen, wobei die Wasserabgabe aus dem Blatt in tropfbarer Form erfolgen müßte. Das häufige Vorkommen von Wasserspalten an Tauchblättern mag damit in Beziehung stehen. Tauchblätter auftauchender Pflanzen können außerdem wohl durch den Transpirationsstrom der Luftblätter für den eigenen Wasserwechsel profitieren.

In Klimaten, welche regelmäßige Schwankungen zwischen extrem feuchten und extrem trockenen Perioden aufweisen, sind häufig noch andere Einrichtungen anzutreffen, die dem Ausgleich der Differenz zwischen Wasserzufuhr und Wasserableitung dienen können. Dahin gehört vor allen Dingen die Ausbildung innerer Wasserspeicher, die den Ueberschuß der feuchten Periode als Vorrat aufsammeln, um ihn zur Trockenzeit langsam dem Verbrauch zuzuführen und dadurch die ununterbrochene Arbeit der assimilierenden Mesophyllzellen zu sichern. Wasserspeicher können von allen drei Gewebeformen des Blattes gebildet werden. Verhältnismäßig selten sind Speichertracheiden, tonnenförmig erweiterte Endtracheiden der Gefäßbündel des Blattes. Das bei Wasserüberfluß in sie hineingelangte Wasser wird bei eintretendem Bedarf von den angrenzenden Parenchymzellen entnommen, während der Hohlraum von verdünnter Luft erfüllt bleibt, bis frischer Zufluß den Wasservorrat erneuert. Häufiger sind die wasserspeichernden Zellen lebende Elemente des Mesophylls oder der Epidermis (s. Fig. 16). Sie bilden dann ein zusammenhängendes über die ganze Blattspreite ausgebreitetes Wassergewebe, dessen zartwandige Zellen bei Wasserabgabe an das assimilierende Gewebe in der trocknen Zeit allmählich zusammensinken, um sich in der Regenzeit aufs neue zu füllen. Das Wassergewebe macht bisweilen einen sehr beträchtlichen Teil des Blattvolumens aus und verleiht

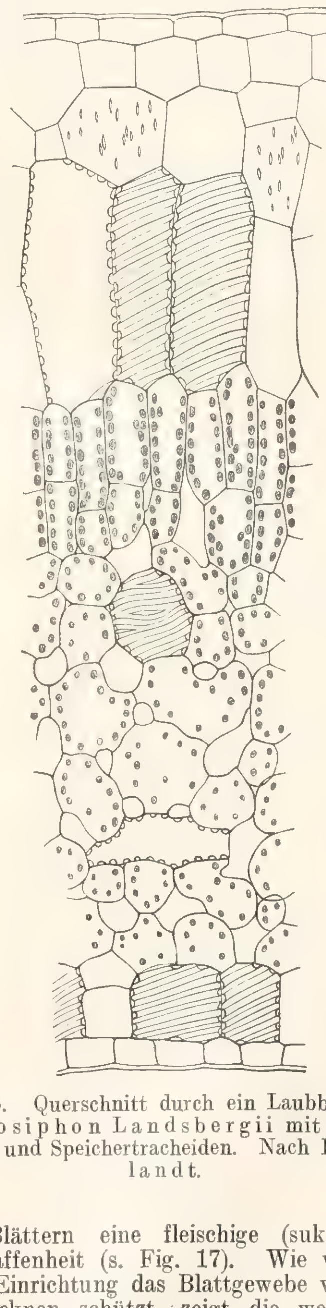


Fig. 16. Querschnitt durch ein Laubblatt von Physosiphon Landsbergii mit Wassergewebe und Speichertracheiden. Nach Haberlandt.

den Blättern eine fleischige (sukkulente) Beschaffenheit (s. Fig. 17). Wie wirksam diese Einrichtung das Blattgewebe vor dem Vertrocknen schützt, zeigt die weite Verbreitung sukkulenter Blätter bei den Ver-

tretern der verschiedensten Pflanzengruppen, die trockene Standorte bewohnen.

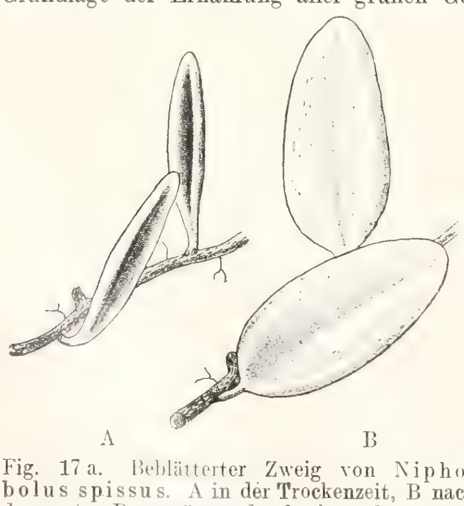
Manche Blätter scheinen durch eine besondere Widerstandsfähigkeit ihres Zellplasmas gegen die Schäden der Trockenheit geschützt zu sein. Die rediviven Blätter einiger Tropenfarne trocknen in der langen Zeit der Dürre zu kleinen lederartigen, scheintoten Hutzeln zusammen, und erwachen aus diesem Zustande nach Monaten, ja im Experiment selbst nach Jahren durch die ersten Regengüsse der beginnenden Regenzeit wie durch ein Wunder zu neuem Leben.



Fig. 17. Sproßabschnitt von Mesembrianthemum elegans mit sukkulenten Blättern.

3b) Das Blatt als Organ der Nahrungsbereitung. Für die Nahrungsbeschaffung, soweit das Blatt dabei beteiligt ist, kommen zwei Vorgänge in Betracht: einmal die Assimilation, d. i. der Aufbau organischer Substanzen aus den zugeführten anorganischen Rohstoffen unter Einwirkung des Lichtes (Photosynthese) und zweitens die direkte Aufnahme organischer Substanzen durch das Blatt.

a) Assimilation. Der Vorgang der Assimilation ist im Pflanzenreich außerordentlich weit verbreitet, er bildet die Grundlage der Ernährung aller grünen Gewächse.



A B

Fig. 17a. Beblätterter Zweig von Niphobolus spissus. A in der Trockenzeit, B nach den ersten Regengüssen der beginnenden nassen Jahreszeit. Nach Giesenhagen.

Der dabei wesentliche chemische Prozeß der Photosynthese spielt sich in Chlorophyllkörnern ab, die in der Regel im Mesophyll der Laubblätter untergebracht sind. Eine unerläßliche Vorbedingung dafür ist, daß die Chlorophyllkörper vom Lichte getroffen werden. Wir werden demnach in diesem Zusammenhange alle diejenigen Eigenschaften im Bau der Blätter als vorteilhaft anzusehen haben, die den Lichtgenuß der Chlorophyllkörper befördern und sichern. Von vornherein muß dabei bemerkt werden, daß die den Chlorophyllkörpern zusagende Lichtintensität nicht bei allen Blättern gleich ist; die auf freien Bergeshöhen lebenden Kräuter ertragen und erfordern für ihren Assimilationsprozeß ein intensiveres Licht als die Kräuter des Waldesschattens; die an den tropischen Sonnenglanz angepaßten Gewächse gedeihen nur kümmerlich in dem abgeschwächten Licht unserer Glashäuser. Wir werden demnach auch neben Einrichtungen, die die Lichtzufuhr befördern, solche erwarten dürfen, die einer Dämpfung zu starken Lichtes dienen.

Schon im anatomischen Bau der Laubblätter treten uns eine Reihe von Einrichtungen entgegen, die wir zu dem Lichtbedürfnis des Chlorophylls in Beziehung setzen müssen. Vor allen Dingen dürfen wir eine solche Beziehung in der Tatsache sehen, daß das chlorophyllführende Gewebe auch bei dickeren Blättern stets in einer der Durchleuchtung günstigen peripherischen Lage angetroffen wird. In den dünnen Flächen der meisten Laubblätter ist freilich die Lichtwirkung auch im Innern des Gewebes noch groß genug, so daß häufig das ganze Mesophyll aus chlorophyllhaltigen Zellen zusammengesetzt ist. Wir sehen dann die Beziehung zu der Lichtwirkung meistens dadurch deutlich zum Ausdruck kommen, daß an der dem Licht zugekehrten Blattoberseite ein chlorophyllreiches Palisadenparenchym ausgebildet ist, während die weniger günstig beleuchtete Unterseite relativ chlorophyllarmes Schwammgewebe führt. Bei Blättern, welche ihre morphologische Unterseite dem Lichte zuwenden, wie die Schuppenblätter gewisser xerophiler Kompositen, deren Oberseite an die Sproßachse angedrückt ist, und die im Blattstiel um 180° gedrehten Laubblätter von Allium ursinum u. a., ist auch das Palisadengewebe an die besser beleuchtete Blattunterseite verlegt. Daß die Menge der Chlorophyllkörner in dem Assimilationsgewebe den Grad seiner Leistungsfähigkeit bestimmt, konnte experimentell nachgewiesen werden. Wir dürfen demnach auch in allen denjenigen Baueinrichtungen vorteilhafte Strukturen sehen, die in den günstig beleuchteten Teilen des Assimilationsgewebes die Unterbringung möglichst großer

Mengen von Chlorophyllkörnern sichern. Da die Chlorophyllkörner im allgemeinen im wandständigen Plasma eingebettet sind, so kommt es dabei meist auf eine Vergrößerung der Wandflächen in den betreffenden Zellen des Assimilationsparenchyms hinaus. Schon die Streckung der Palisadenzellen bedeutet in diesem Sinne eine vorteilhafte Vergrößerung der Zellwandfläche. Nicht selten tritt noch eine Einfaltung der Wände in Palisaden-

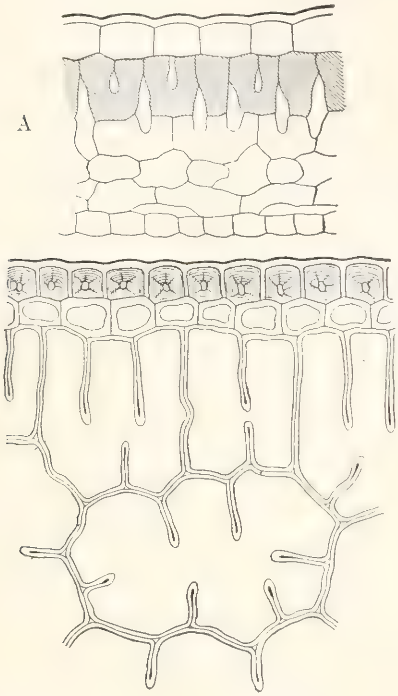


Fig. 18. A Querschnitt des Laubblattes von Sambucus nigra mit Armpalisaden (schraffiert). B Querschnitt der Nadel von Pinus laricio. Die Assimilationszellen zeigen Nischenbildung durch Wandfalten. Nach Haberlandt.

zellen hinzu (s. Fig. 18), so daß die Zelle mehrarmig wird (Armpalisaden) oder in ihrem Innern Kammern und Nischen aufweist, die an ihren Wandflächen mit Chlorophyllkörnern bedeckt sind. Die Stellung der Palisadenzellen, die in der großen Mehrzahl der Fälle senkrecht zu der beleuchteten Blattoberfläche orientiert sind, bewirkt, daß das von der Oberfläche eindringende Licht zahlreiche Chlorophyllkörper erreichen kann, ohne durch viele lichtabsorbierende Wandflächen hindurchtreten zu müssen. In den Blättern vieler im Waldesschatten lebender Pflanzen und bei den Tauchblättern der Wasserpflanzen wird das abgeschwächte Licht des Standortes dadurch intensiver ausgenutzt, daß auch die Zellen der Oberhaut mit Chlorophyllkörnern versehen sind. Bei Selaginella Martensii und anderen Schattenpflanzen sind die chlorophyllhaltigen Epidermiszellen trichterförmig gestaltet (s. Fig. 19). Die Außenwand dieser Zellen ist etwas nach außen vorgewölbt, so daß die senkrecht auffallenden Lichtstrahlen gebrochen werden und gegen den Trichtergrund hin konvergieren und den dort untergebrachten Chlorophyllapparat in helleres Licht setzen.

Als Baueinrichtungen, die geeignet sind, die Lichtwirkung auf den Assimilationsapparat abzuschwächen, müssen die bei Freilichtpflanzen nicht selten anzutreffenden dichten Haardecken der Blätter, ferner die Ausbildung einer spiegelnden oder gerunzelten Blattoberfläche, die Verstärkung der Cuticula, Wachsauflagerungen, eine mehrschichtige Epidermis oder eine kleinzellige dickwandige Hypodermschicht, ferner das Auftreten von dunklen Farbstoffen im Zellsaft oder in der Wand der Epidermis angesehen werden. Blätter, die durch derartige Ausrüstungen instand gesetzt sind direktes Sonnenlicht zu ertragen, werden als Sonnenblätter (heliophile Blätter) bezeichnet,

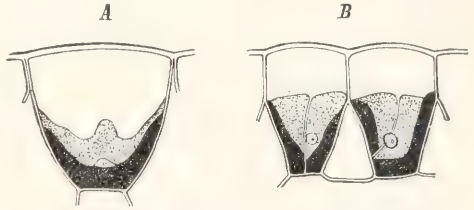


Fig. 19. Trichterförmige Assimilationszellen mit gewölbter Außenwand und im Trichtergrunde angeordnetem Chlorophyll. A von Selaginella Martensii, B Selaginella caesia. Nach Haberlandt.

im Gegensatz zu den Schattenblättern (heliophoben Blättern), die auf einen geringeren Helligkeitsgrad abgestimmt sind.

Gewisse Blätter, deren Beleuchtungsoptimum unterhalb der Intensität des vollen Sonnenlichtes liegt, sind befähigt, durch spontane Bewegungen der Chlorophyllkörper sich der jeweiligen Lichtstärke selbstregulatorisch anzupassen. Die Chlorophyllkörper, welche im hellen Licht die Seitenwände der Assimilationszellen bedecken und von den parallel zu diesen Wandflächen eintretenden Lichtstrahlen nur im Profil getroffen werden, wandern bei Abminderung der Lichtstärke an die Außen- und Innenwand der Zellen, so daß sie mit ihrer ganzen Fläche die eintretenden Strahlen auffangen (s. Fig. 20). In anderen Fällen ähnlicher Art verändern zwar die Chlorophyllkörper ihre Profilstellung nicht, sie breiten sich aber im hellen Licht flachscheibenförmig aus und ziehen

sich im schwächeren Licht mehr kugelig zusammen, so daß sie im ersteren Fall ein sehr schmales, im letzteren ein flächigeres Profil der Lichtquelle zuwenden.

Neben den anatomischen Einrichtungen der Blätter, die zum Lichtgenuß des Blattes in Beziehung stehen, müssen die Gestaltungsverhältnisse Erwähnung finden, welche die Lichtversorgung begünstigen. Große dünnflächige Spreiten, in denen eine große Anzahl von chlorophyllhaltigen Zellen in günstiger Lage untergebracht werden können, sind ein Merkmal vieler Schattenpflanzen; daß dabei mit Rücksicht auf die innere Festigkeit und die Transpirationsgröße eine gewisse Grenze eingehalten sein muß, ist bereits früher erörtert worden. Vielfach ist auch der Blattgrund mit zur Unterbringung von Assimilationsgewebe herangezogen, indem spreitenartig verbreiterte Nebenblätter

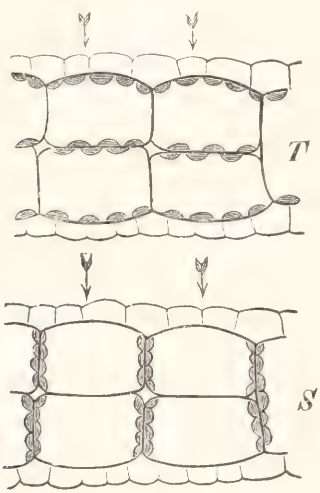


Fig. 20. Querschnitte des Blattes von Lemna trisulca. Vergrößert. Wechselnde Stellung der Chlorophyllkörner im diffusen Licht T und im Sonnenschein S. Die Pfeile deuten die Richtung der Lichtstrahlen an. Nach Stahl.

gebildet werden. Einen besonderen Fall der die Assimilation begünstigenden Oberflächenvergrößerung stellen die sogenannten Wendeltreppenblätter einiger Monokotylen, wie Helicodiceros u. a. dar (s. Fig. 21). Die Basallappen des der Anlage nach pfeilförmigen fußförmig verzweigten Blattes sind hier schneckenförmig eingedreht, so daß die einzelnen laubigen Flächenstücke wie an der Spindel einer Wendeltreppe über die eigentliche Spreitenfläche emporgehoben sind. Bei Freilichtblättern sehen wir vielfach durch die Blattgestalt die Beschattung der Spreiten vermieden. Zum Teil ist eine Sicherung gegen die gegenseitige Beeinträchtigung der Blätter im Lichtgenuß schon durch die Anordnung der Blätter an der Sproßachse gewährleistet, aber auch die Ausbildung langer Blattstiele trägt in vielen Fällen zur Hinausverlegung der Spreitenflächen aus dem Schattenbereich der Nachbarblätter bei.



Fig. 21. Wendeltreppenblatt von Helicodiceros muscivorus. Verkleinert. Nach Goebel.



Fig. 22. Blatt von Chelidonium majus mit asymmetrischen Blattfiedern. Verkleinert. Nach Goebel.

Man kann auch in der Umrißform der Blätter nicht selten eine Sicherung gegen die Beschattung erblicken. Die einzelnen Blätter oder die einzelnen Flächenstücke eines zusammengesetzten Blattes greifen oft derart ineinander, daß jedes Flächenstück sich

unbeschattet in dem vom Licht getroffenen Areal ausbreiten kann. Man hat in solchen Fällen geradezu von einem Blattmosaik gesprochen. An dem Blatt von Chelidonium majus (s. Fig. 22) ist an den Seitenfiedern jedesmal der Flächenraum ausgespart, der durch den großen Unterlappen der nächstfolgenden Seitenfieder beschattet werden würde. Bei dem gefiederten Blatt von Mimosa sensitiva (s. Fig. 23) verhindert



Fig. 23. Blatt von Mimosa sensitiva mit unsymmetrischen und ungleich großen Fiedern zweiter Ordnung. Nach Goebel.

die Asymmetrie der Endfiederchen und die ungleiche Größe der Seitenfiederchen, daß die Flächenteile des Blattes sich überdecken. Die asymmetrischen Blätter der Begonien sind stets in der Blatthälfte zurückgeblieben, die bei gleichmäßiger Ausbildung in den Schatten des Nachbarblattes geraten würde. An der Spindel des Kartoffelblattes sind ungleich große Blättchen, an den horizontalgestellten Zweigen der Tollkirsche ungleichgroße Blätter derart geordnet, daß die kleinen Blätter oder Blättchen die Lücken zwischen den größeren ausfüllen. So ist überall die vom Licht bestrahlte Fläche vorteilhaft ausgenützt, ohne daß für ungünstig situierte Flächenstücke ein Materialaufwand erfolgt wäre. Zahlreiche andere Fälle von ungleicher Gestalt und Größe der Blatteile oder ganzer Blätter, Asymmetrie und Anisophyllie, finden in gleicher Weise ihre biologische Deutung.

Den Formverhältnissen, welche die Lichteinwirkung auf das Laubblatt begünstigen, stehen andere gegenüber, die empfindlichere Pflanzenarten vor einer zu intensiven Bestrahlung bewahren. Wir müssen die Steilstellung der Assimilationsflächen bei den Phyllodien der neuholländischen Akazien, den Blättern der Schwertlilien und der Kompaßpflanzen u. a. m. dahin zählen, deren Vorteile für die Herabsetzung der Transpiration bereits früher erwähnt worden ist. Die meisten nicht auf intensives Freilicht abgestimmten Gewächse finden ihren Standort im Schatten anderer lichtbedürftigerer Pflanzen oder sonstwie an schattigen Standorten. In sehr eigentümlicher Weise schützt ein zu den Nyctaginaceen gehörender Tropenbaum, Pisonia seine assimilierenden Laubflächen gegen die direkten Sonnenstrahlen. Die in der Krone zu äußerst stehenden Blätter enthalten kein Chlorophyll, sie sind demnach weißgelb gefärbt und verleihen dem Baum ein sehr seltsames Aussehen. Im lichten Halbschatten dieser weißen Blätter aber entwickeln sich im Innern der Baumkrone hellgrüne Blätter, die vor der direkten Bestrahlung geschützt die Assimilation betätigen.

Es mag hier noch kurz auf einige Formverhältnisse hingewiesen sein, die geeignet erscheinen eine Beeinträchtigung des Lichtgenusses durch äußere Umstände hintanzuhalten. Die günstigste Lichtlage ist für sehr lichtbedürftige Blätter offenbar die Stellung der Fläche senkrecht zur Einfallrichtung des intensivsten Lichtes. Sie erreichen diese fixe Lichtlage durch Wachstumsvorgänge und werden durch die Elastizität des Blattstiels in sie zurückgeführt, wenn etwa Wind oder Regenfall eine zeitweilige Verschiebung verursacht hatten. Eine Verstärkung und seitliche Abplattung des Blattstieles führt bei manchen Blättern dazu, daß die Spreite bei bewegter Luft nur in der gleichen Ebene senkrecht zum Lichteinfall hin und her pendeln kann und also auch durch den Wind nicht aus der günstigen Lage zum Licht verdrängt wird. Eine besondere Stellung nehmen die sogenannten Bogenblätter und Schraubenblätter mancher Gräser und anderer Monokotylen ein, lange, schmale, bandförmige Spreiten ohne Blattstiel, die, vom Sproß an schwach aufsteigend, in einem nach oben konvexen Bogen herüber gekrümmt bezw. in einer oder mehreren Windungen korkzieherartig eingedreht sind. In der Ruhelage sind sie günstig beleuchtet, dem Winde und Regen aber weicht das elastische Band sehr leicht aus, um alsbald in die günstige Lichtlage zurückzukehren. Andere Blätter haben eine variable Lichtlage. Die Ausbildung von Gelenkpolstern an den Blatt- und Blättchenstielen sowie eine hohe Empfindlichkeit gegen die Schwankungen der Lichtintensität setzen sie in den Stand, durch Verlagerung der Blattfläche einer zu intensiven Beleuchtung auszuweichen und bei jedem Wechsel in der Beleuchtung die günstigste Lichtlage aufzusuchen. Blätter, welche durch Wachstum oder durch Gelenkbewegung eine bestimmte Lichtlage erreichen, werden als photometrische Blätter bezeichnet. Ihr Verhalten beruht offenbar auf einer Reizempfindlichkeit der lebenden Blattsubstanz für die Strahlenrichtung und den Stärkegrad des Lichtes. Man hat in neuerer Zeit im Blattbau

nach Strukturen gesucht, die der Perzeption des Lichtreizes dienen und Haberlandt glaubt in den Epidermiszellen mancher photometrischer Blätter diese Lichtsinnesorgane gefunden zu haben. Durch Vorwölbung der Außenwand, durch konkave Ausbildung der Innenwand, durch Auftreten bestimmt orientierter linsenartiger Verdickungsknoten in der Außenwand und ähnliches wird der Strahlengang des senkrecht auf die Blattfläche fallenden Lichtes derart beeinflußt, daß ein bestimmtes Areal des wandständigen Protoplasmas der Epidermiszellen intensiver beleuchtet wird als das übrige Protoplasma. Wird das Blatt dagegen aus der Lage senkrecht zum einfallenden Licht gerückt, so fällt der helle Lichtschein in den Epidermiszellen auf einen anderen Teil des wandständigen Plasmas und ruft dort nach der Ansicht Haberlandts Veränderungen hervor, die im weiteren Verlauf des Vorganges eine Zurückführung der Blattfläche durch Wachstum oder durch Gelenkbewegung in die ursprüngliche Lage zum Licht bewirken. Der exakte Nachweis dieses Zusammenhanges ist sehr schwer zu führen und bisher noch nicht als einwandfrei gelungen zu bezeichnen.

In regenreichen Gegenden droht den Laubblättern die Gefahr, daß andauernde Benetzung der Blattoberseite die für die Assimilation erforderliche Lichteinwirkung beeinträchtigt. Für langlebige Blätter besonders tropischer Urwaldpflanzen kommt noch hinzu, daß sich auf einer immerfeuchten Oberfläche frühzeitig epiphytische Moose und Flechten ansiedeln könnten, die die Lichtzufuhr abschneiden würden. Aeltere Blätter sind im tropischen Regenwalde nicht selten mit einer dichten Schicht solcher Epiphyten bedeckt. Wir dürfen demnach die Einrichtungen, welche einer schnellen Trockenlegung der Blattspreite nach dem Regen dienen, als vorteilhafte Anpassungen betrachten. Von Blättern mit langen elastischen Stielen oder Spreiten schüttelt der Wind leicht die anhaftenden Tropfen herab. An manchen Blättern ist die glatte bisweilen mit einem Wachsüberzug versehene Oberfläche schwer benetzbar, die Regentropfen rinnen über das Blatt ohne Spuren zu hinterlassen. Andere Blätter besitzen in der vorgezogenen nach abwärts gerichteten Blattspitze eine vorzüglich wirkende Abtropfvorrichtung, eine sogenannte Träufelspitze (s. Fig. 24), die das Wasser schnell von der Assimilationsfläche ableitet. Im immerfeuchten Urwald der Tropen werden bei einigen krautartigen Gewächsen sogenannte Sammetblätter angetroffen, deren Epidermiszellen alle papillenartig über die Oberfläche emporgewölbt sind und dadurch einen sammetartigen Flaum erzeugen. Die Papillen sind leicht benetzbar, ein auffallender Wassertropfen verteilt sich sofort zwischen den Papillen über eine weite Fläche und wird dadurch schneller zur Verdunstung gebracht. Die über die benetzte Fläche hinausragenden Papillen ermöglichen schon vor Beendigung dieses Prozesses eine genügende Lichtzufuhr. Man bezeichnet die Blätter der Bewohner regenreicher Klimate, wenn sie bestimmte Anpassungen zur Trockenlegung der Blattspreite und zur Förderung der Transpiration erkennen lassen, als Regenblätter.

Die Rohstoffe, welche das assimilierende Blatt zu organischer Substanz verarbeitet, stammen aus dem Wasser und aus der Luft,



Fig. 24. Blatt von Ficus religiosa mit langer Träufelspitze.

die der Pflanze im Boden und in der Atmosphäre zur Verfügung stehen. Die Zuleitungswege des Wassers und der Luft, die vorteilhafte Ausbildung und Anordnung der Leitbündel und des Durchlüftungssystems besitzen demnach auch für die Funktion des Laubblattes als eines Organs der Nahrungsbereitung ihre Bedeutung.

Bisweilen beteiligen sich unter besonders schwierigen Lebensverhältnissen auch die Blätter an der Sicherung desjenigen Materials, aus dem die Wurzel der Pflanze das Wasser mit den darin gelösten Rohstoffen entnehmen kann. Wir lernten bereits bei

den epiphytischen Bromeliaceen Beispiele dafür kennen, daß sich in der Blattrosette Wasserreservoire bilden, aus denen sich das Blatt zur Zeit der Trockenheit direkt versorgen kann. Aehnlich wirken auch die Schlauchblätter, die bei Dischidia Rafflesiana, einer tropischen Kletterpflanze neben normalen breitflächigen Laubblättern auftreten. In diese Schläuche wachsen vom Sproß aus Adventivwurzeln hinein, welche das in dem Schlauch aufgesammelte Wasser für die Versorgung der Pflanze ausnutzen.



Fig. 25. Platycerium grande mit Nischenblättern an einem Baumstamm wachsend. Verkleinert. Nach Goebel.

Bei gewissen epiphytischen Farnen aus der Familie der Polypodiaceen, die, auf Baumästen wachsend, von dem im Erdboden gegebenen Vorrat von Wasser und Rohnahrung abgeschnitten sind, finden sich Einrichtungen zum Humussammeln. So wird z. B. bei Asplenium nidus von den kräftigen einfachen breit zungenförmigen oft über 2 m langen Blättern ein vogelnestartiger Behälter gebildet, in dem sich herabfallendes Baumlaub, Moos und allerlei Detritus nebst vom Winde herbeigeführtem Staub ansammelt und das Substrat für die Wurzeln der Pflanze bildet. Bei Polypodium Heracleum ist der Grund der riesigen fiederteiligen Blätter herzförmig verbreitert und bildet, gegen den Baumstamm gelehnt, eine humussammelnde Nische. Bei Polypodium quercifolium sind neben den eigentlichen Laubblättern, die zugleich die Sporangien tragen, noch eigene kräftige Nischenblätter von muschelförmiger Gestalt vorhanden, die den gleichen Erfolg haben. Auch bei Platycerium-Arten (s. Fig. 25) sind Blätter mit nischenförmiger Basis und eigene Nischenblätter zu beobachten. Die Größe der Blätter und das Gewicht von mehreren Zentnern, das diese Gewächse erreichen können, zeigt am besten, wie wirksam sie durch ihre Einrichtungen zum Humussammeln mit Wasser und Nahrung versorgt sind.

Die durch den Assimilationsprozeß in den chlorophyllhaltigen Zellen entstehenden organischen Produkte, Stärke oder wasserlösliche Kohlenhydrate finden ihre Verwendung nur zum Teil im Blattgewebe, zum Teil werden sie an den Sproß abgeführt. Sie wandern dabei auf osmotischem Wege, die Stärke nach vorgängiger Umwandlung in Zucker, von Zelle zu Zelle bis in die Parenchymscheiden der Leitbündel und durch diese zu dem Rindengewebe des Sprosses. Als eine Erleichterung dieser Ableitung der Stoffe erscheint es, wenn in vielen Blättern die Palisadenzellen durch sogenannte Sammelzellen auf kürzestem Wege an die Parenchymscheiden der Bündel angeschlossen sind (s. Fig. 26). Da die Ausbildung und die Ableitung der organischen Substanzen nicht gleichen Schritt miteinander halten, so ist die Menge der im Blatt vorhandenen Assimilationsprodukte in den verschiedenen Perioden der Vegetationszeit eine wechselnde. Ein vorhandener Vorrat wird vorübergehend in der Parenchymscheide deponiert. Viele Blätter besitzen ein ausgedehnteres Speichergewebe, das im Anschluß an die Parenchymscheiden zwischen den peripherischen Lagen des Assimilationsgewebes eingeschoben ist. Bei manchen Blättern ist die Ausbildung reichlichen Speichergewebes auf den Blattgrund beschränkt; so zeigen sich die Laubblätter der weißen Lilie (Lilium candi-

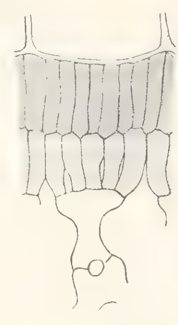


Fig. 26. Partie aus dem Assimilationsparenchym von Ficus elastica. Die Palisaden sind büschelweise an eine Sammelzelle angeschlossen. Nach Haberlandt.

dum) an dem scheidenförmig verbreiterten Basalteil fleischig verdickt und mit organischem Material erfüllt. Diese unteren Blattteile bleiben auch erhalten, wenn die Laubblätter am Ende der Vegetationsperiode zugrunde gehen; sie bilden den einen Teil der Zwiebelschuppen, die während der Vegetationsruhe die Nährstoffe speichern und für die im nächsten Frühling austreibende Knospe bereit halten (s. Fig. 27). Neben ihnen aber stehen in der Zwiebel zahlreiche Schuppen, die überhaupt keine Laubblattspreite entwickelt haben. Sie sind ihrer Natur nach Blätter, die zu Reservestoffbehältern umgewandelt worden sind. Das gleiche gilt von den Zwiebelschuppen der zahlreichen Zwiebelgewächse, die nur stengelständige Laubblätter entwickeln. Auch die fleischig schuppenförmigen Niederblätter vieler unterirdischen Rhizome sind als Reservestoffbehälter anzusehen, also als metamorphosierte Blätter, die die Funktion der Nahrungsbereitung mit der Funktion der Nahrungsspeicherung vertauscht haben. Aehnlich sind auch die fleischigen Kotyledonen zahlreicher Keimpflanzen ausschließlich oder doch in erster Linie als Reservestoffbehälter für die Pflanze von Bedeutung.

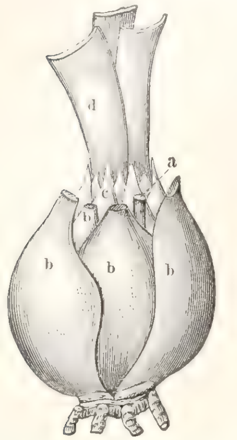


Fig. 27. Zwiebel von Lilium candidum. a Rest des vorjährigen Blütentriebes, b die verdickten Basalteile seiner Blätter, c als Zwiebelschuppen entwickelte Blätter ohne Spreite, d diesjährige Laubblätter, deren nicht sichtbarer Basalteil gleichfalls verdickt ist.

β) Aufnahme organischer Nahrung. Eine Aufnahme organischer Nahrung durch das Blatt erfolgt nur bei einer geringen Anzahl von Arten, deren grüne Blätter nebenbei die Befähigung zur Assimilation behalten haben. Es handelt sich um die biologische Gruppe der fleisch- oder insektenfressenden Pflanzen (Insektivoren), die ihre Vertreter in verschiedenen Pflanzenfamilien findet und ebenso in der Flora der gemäßigten wie in derjenigen der warmen Zonen zu finden ist. Die Funktion, die bei diesen Pflanzen von dem Laubblatt neben der Assimilationsarbeit übernommen wird, besteht in Fang und Tötung kleiner Tiere und Resorption von organischer Substanz aus dem Material ihres Körpers. Entsprechend der Kompliziertheit der Aufgabe sehen wir bei den Insektivoren das Laubblatt sehr mannigfaltige, von dem normalen Bau abweichende Gestalten annehmen. Man kann mit Rücksicht auf die Einrichtungen zum Tierfang drei Bautypen des Insektivorenblattes unterscheiden, die Klebeflächen, die Fallgruben und die Klappfallen. Die Klebeflächen werden in der einheimischen Flora im einfachsten Falle von den breiten rosettig angeordneten Blättern des Fettkrautes (Pinguicula) repräsentiert. Die Blattoberseite ist dicht mit Drüsenhaaren besetzt, deren oft scheibenartig verbreitertes Köpfchen einen zähen klebrigen Schleim absondert. Die in glitzernden Tröpfchen über die ganze Blattfläche verbreitete Substanz lockt kleine Fliegen an, welche kleben bleiben und wohl durch Verstopfung ihrer Luftwege schnell getötet werden. Durch den von dem Insektenkörper ausgehenden Reiz wird eine vermehrte Schleimabsonderung bewirkt. Dem Sekret sind dann kleine Mengen eines Verdauungsfermentes beigemengt; diese lösen das Eiweiß des Tierkörpers, so daß es durch die Drüsenzellen aufgenommen werden kann. Aehnliche Einrichtungen für Fang und Ausnutzung von Insekten zeigen auch zahlreiche ausländische Arten der Gattung Pinguicula. Bei der Gattung Drosophyllum sind die spannenlangen stabförmigen Blätter mit ähnlichen Drüsen versehen (s. Fig. 28A).

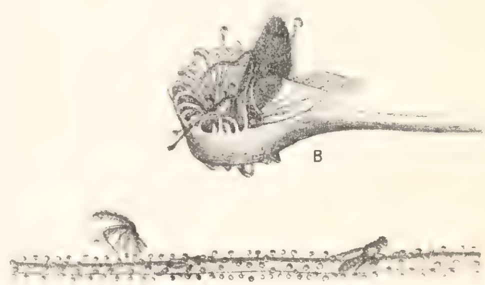


Fig. 28. A Teil eines Blattes von Drosophyllum. B Blatt von Drosera, beide mit gefangenen Insekten. Nach Goebel.

Die Drüsenköpfchen sind aber hier viel größer und durch einen von Leitungsgewebe durchzogenen stielartigen Auswuchs des Blattgewebes über die Blattoberfläche emporgehoben. Man bezeichnet die Drüsen samt ihrem dem Blattgewebe angehörigen Stielteil als Tentakeln. Ein feiner Geruch des Sekretes erhöht bei Drosophyllum die Wirksamkeit der Fangeinrichtung. Aehnliche Tentakeln besitzen auch die meist mit Stiel und flächenförmiger Spreite versehenen Blätter der Drosera-Arten (s. Fig. 28B). Bei ihnen kommt aber für den Insektenfang noch ferner in Betracht, daß die Tentakeln und

auch die Spreite des Blattes infolge der Reizung durch das von dem klebenden Schleim festgehaltene Insekt langsame Bewegungen ausführen, durch die das gefangene Tier mit möglichst vielen Drüsenköpfen in Berührung gebracht wird.

Für die Bauart der Fallgruben bei Insektivoren mag zunächst das Kannenblatt einer Sarracenia als Beispiel dienen. Das ganze Blatt ist hier von seinem Grunde an in einen nach oben erweiterten Schlauch umgebildet. Der Rand der Schlauchmündung ist an der von der Sproßachse abgewendeten Seite in einen Lappen emporgezogen, der sich wie ein feststehender Deckel über die Mündung herüberneigt (s. Fig. 29). Der nicht in die Deckelbildung eingegangene Teil des Kannenrandes und die Innenseite des Deckels sind mit Drüsen besetzt, welche süßen Saft absondern. Darunter folgt im Kanneninnern eine sogenannte Gleitschicht, deren glattwandige, dachziegelartig übereinander gefügte Zellen einem Insektenfuß keinen Halt gewähren. Der engere untere Teil des Hohlraumes ist an seiner Wand mit abwärtsgerichteten Haaren besetzt, die einem in den Schlauch geratenen Tier das Aufwärtskriechen verwehren. Im allgemeinen kehrt ein gleicher Bau bei allen Sarracenia- und Darlingtonia-Arten wieder, nur wechselt mit der Größe, die im Maximum bei Darlingtonia Californica einen Meter erreichen kann, auch die äußere Form und Ausstattung der Kannenblätter in unwesentlichen Zügen.

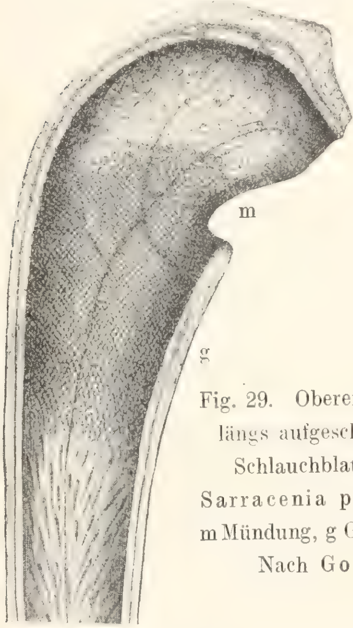


Fig. 29. Oberer Teil eines längs aufgeschnittenen Schlauchblattes von Sarracenia psittacina. m Mündung, g Gleitschicht. Nach Goebel.

Die Deckelbildung führt in manchen Fällen zur helmartigen Ueberdachung der auf einen schmalen Schlitz verengerten Schlauchmündung, bei Darlingtonia treten noch flächenförmige Anhängsel hinzu, die vor der Mündung herabhängen; andererseits tritt bei einigen Formen der Deckel in seiner Ausbildung so stark zurück, daß die Schlauchmündung unbedeckt bleibt. Auch die Färbung der Schläuche ist bei den einzelnen Arten auffallend verschieden. Manche Schlauchblätter sind ganz grün, andere Arten zeigen auf dem grünen Grunde bestimmt umschriebene rote Flecke, die oft zu zierlichen Zeichnungen zusammentreten, oder es sind besonders in der Nähe der Kannenmündung am helmförmigen Deckel gelbe, weiße, oder fensterartig durchscheinende Stellen vorhanden. Man hat die auffällige Färbung zusammen mit der Nektarabsonderung und dem in einzelnen Fällen wahrgenommenen Duft als Anlockungsmittel für die Insekten anzusehen, welche die Kannen in großer Zahl aufsuchen und über den glatten Rand unrettbar in die Tiefe stürzen. In der von Tau oder Regen oder auch durch Ausscheidung der Schlauchwand gelieferten Flüssigkeit im Grunde des Schlauches gehen die gefangenen Insekten zugrunde. Ihre Zersetzungsprodukte werden mit dem Wasser von der Schlauchwand resorbiert. Bei dem nahe verwandten australischen Cephalotus, sind die Tierfallen gleichfalls Hohlformen, sie sind aber gestielt und besitzen mehr die Gestalt einer gedeckelten Kanne. Aeußerlich ähnlich sind die Kannen der Nepenthes-Arten, nur liegt bei ihnen die Ansatzstelle des Stiels am Kannengrunde, während die Cephalotuskanne am Rücken befestigt ist. Der Stiel der Nepentheskannen ist häufig stark verlängert und mit einer laubblattartigen Verbreiterung versehen. An der gegen den Sproß gekehrten Seite der Kanne verlaufen vom Grund bis zum Rande zwei laubblattartige Flügelsäume, deren Rand bisweilen in Wimperhaare ausgezogen ist. Die Gestalt der Kannen ist je nach der Art einfach tonnenförmig oder lang zylindrisch, bisweilen unter der erweiterten Mündung trichterförmig zusammengezogen und am Grunde wieder bauchig erweitert. Die Größe schwankt zwischen 5 und 40 cm. Ein Deckel ist immer angelegt und meist als ein die Mündung überdachender flacher Schirm ausgebildet. Die Färbung der Kannen ist ähnlich mannigfaltig wie bei den Schläuchen der Sarracenien, wenn auch einfache grüne und rote Farbentöne hier überwiegen. Der Kannenrand ist nach innen eingebogen und häufig durch Rippen verstärkt, und oft zugleich nach außen in einen kragenförmigen Saum vorgezogen. An der Unterseite des Deckels und innen am Kannenrand stehen Nektardrüsen, deren Sekret kleine Tiere

anlockt. Die Oberfläche des Kannenrandes ist sehr glatt, an der Innenwand der Kanne ist oben meist eine Gleitschicht ausgebildet, deren glatte Zellen noch mit einer Wachsschicht überzogen sind. Im Grunde der Kanne trägt die Innenwand zahlreiche eigen-

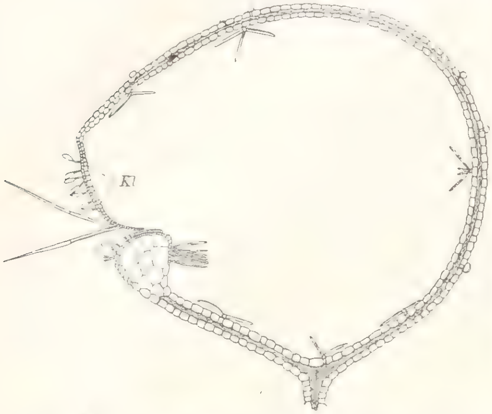
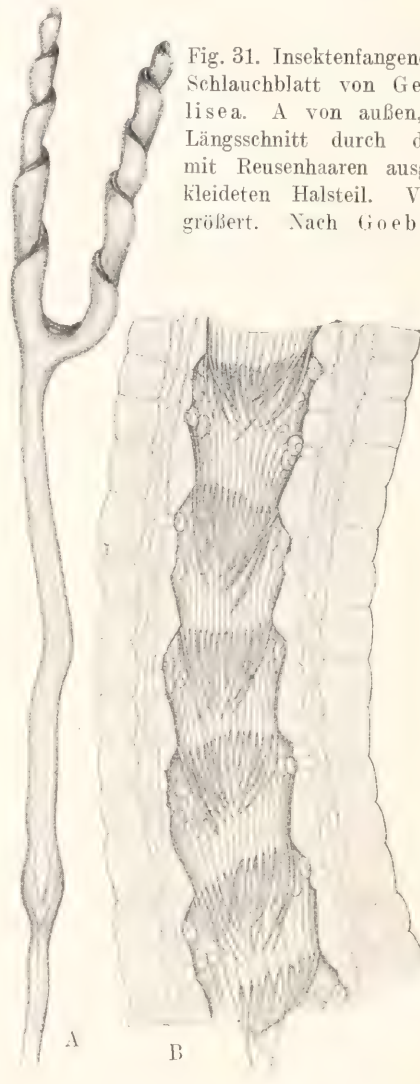


Fig. 30. Längshalbierte Blase von Utricularia. Vergrößert. Nach Goebel.

tümliche Drüsen, die in einer Vertiefung stehen und von dem vorspringenden oberen Rand der Grube teilweise überdeckt sind. Diese Drüsen scheiden eine Flüssigkeit aus, welche den unteren Teil der Kannen erfüllt. In diese Flüssigkeit geraten die am Kannenrande abgleitenden Insekten. Ihre Körpersubstanz wird durch ein der Flüssigkeit beigemischtes Verdauungsferment bis auf unverdauliche Reste zersetzt und durch die Drüsen aufgesaugt.

Blätter, welche Klappfallen für Tiere bilden, finden sich bei den Insektivoren in zweierlei Ausbildung. Entweder wird der Fang rein mechanisch durch die Baueinrichtungen des Blattes bewirkt, oder die Blattfläche führt infolge einer eigentümlichen Reizbarkeit Greifbewegungen aus. Den ersten Typus repräsentieren in der einheimischen Flora die Utrikularien. An ihren untergetaucht schwimmenden Blättern sind einzelne Abschnitte in mohnkorn- bis fast linsengroße Blasen umgewandelt, deren enge Mündung durch eine nur nach innen verschiebbare Platte verschlossen ist (s. Fig. 30). Um die Mündung, die bei exotischen Utrikularien bisweilen trichterförmig gebildet und mit lappigen Anhängseln versehen ist, stehen kurze schleimabsondernde Haare; diese locken kleine Wassertiere an und leiten sie zu der Verschlußplatte, die ihnen wohl das Eindringen, nicht aber das Entweichen gestattet. Die Innenwand der Blase ist mit Drüsenhaaren ausgestattet, welche die Verdauung und die Resorption der Substanz des Tierkörpers vermitteln. Wesentlich komplizierter sind die tierfangenden Schläuche der mit Utrikularia verwandten Genlisea ornata gebaut (s. Fig. 31). Hier ist das ganze Blatt in die Schlauchbildung eingezogen. Ueber dem als Verdauungsraum dienenden Schlauchgrund, ist die Mündung in einen langen Hals ausgezogen, der sich vorn in zwei korkzieherartig gedrehte Arme auf-

Fig. 31. Insektenfangendes Schlauchblatt von Genlisea. A von außen, B Längsschnitt durch den mit Reusenhaaren ausgekleideten Halsteil. Vergrößert. Nach Goebel.



löst. In den Windungen der Arme sind Eingangsöffnungen, die von starren nach innen gerichteten Reusenhaaren umstellt sind. Aehnliche Reusenhaare kleiden in ringförmiger Anordnung auch den Hohlkanal der Arme und des Halses aus. Die durch sekretabsondernde Drüsen angelockten Tiere können deshalb im Innern nur in der Rich-

tung nach abwärts fortrücken und gelangen so sicher in den Verdauungssack.

Die Einrichtung zur Ausführung von Greifbewegungen zum Fange von Tieren ist nur von den Blättern zweier Pflanzen bekannt, Aldrovanda vesiculosa und Dionaea muscipula (s. Fig. 32). Bei

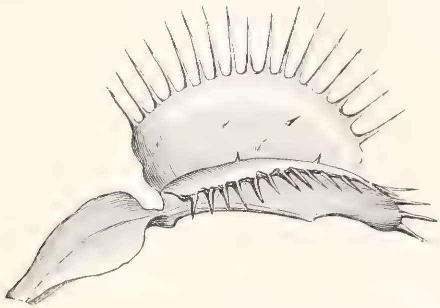


Fig. 32. Blatt von Dionaea muscipula im ungereizten Zustande.

beiden ist die Mittelrippe des Blattes gelenkartig gebaut, so daß die beiden Hälften der Spreite nach oben zusammenklappen können. Einige auf der Blattfläche stehende starre Borsten dienen als Perzeptionsorgan für den Berührungsreiz, außerdem sind zahlreiche Drüsen, die im Bau den Digestionsdrüsen anderer Insektivoren ähnlich sind, über die Blattfläche verteilt. Sobald ein angelocktes Tier eine der Fühlborsten berührt, klappen die beiden Spreitenhälften im Ruck zusammen, und schließen das Tier zwischen sich ein. Lange ineinander greifende Borsten am Blattrande von Dionaea, ein breiter vorne umgeschlagener mit kurzen Zähnen besetzter Randsaum am Blatt von Aldrovanda hindern die Tiere am Entweichen schon bevor die Schließbewegung ganz zu Ende geführt worden ist. Bei Dionaea führt dann der reichlich von den Digestionsdrüsen abgesonderte Saft zur Verdauung der organischen Substanz, deren Derivate durch die Drüsen aufgenommen werden. Auch bei Aldrovanda dürfte der Vorgang sich in ähnlicher Weise abspielen.

3c) Mechanische Funktionen des Blattes. *α*) Das Blatt als Schutzorgan. Junge, noch im Wachstum begriffene Teile des Pflanzenkörpers, deren Gewebe noch der inneren Festigkeit entbehren, bedürfen eines Schutzes gegen mechanische Angriffe von außen und gegen die Austrocknung und, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, auch gegen die Auslaugung ihrer Zellen. Dieser Schutz wird für den Sproß durch die Blätter gewährleistet. Der den Vegetationspunkt bergende Sproßgipfel ist in allen Fällen von Blättern umhüllt, die dicht zusammenschließend das jugendliche Gewebe in eine Gipfelknospe bergen. Bei einjährigen Kräutern und bei den krautartigen Trieben der Stauden wird die Gipfelknospe stets aus normalen in Entwickelung begriffenen Laubblättern gebildet, die sich später entfalten, während durch Zuwachs vom Vegetationspunkt aus neue Blätter zu der Knospenbildung herangezogen werden. Nicht immer ist in diesen Fällen die ganze Blattanlage an dem Knospenschutz beteiligt.

Bisweilen bildet nur die in der Entwickelung vorauseilende Blattspitze als sogenannte Vorläuferspitze den Knospenschutz. Bei Monokotylen bildet sich besonders häufig der scheidenförmige Blattgrund als schützende Hülle aus, die bei den Gräsern oben durch die zusammengerollte Ligula abgeschlossen wird; in anderen Fällen schließt die Vorläuferspitze des nächstjüngeren Blattes, wie ein Pfropf die Scheidenröhre oben ab. Die Scheidenbildung gewinnt bei den Monokotylen, deren Stengelinternodien am unteren Ende lange wachstumsfähig bleiben, noch eine besondere Bedeutung, indem sie den über den Knoten noch nicht ausgewachsenen und noch nicht genügend gefestigten Stengel oder Halm schützt und aufrecht erhält. Auch bei Dikotylen kommen gelegentlich solche Scheidenbildungen für den Knospenschutz in Betracht, besonders bei vielen Umbelliferen. Häufiger aber sind hier in der Entwickelung vorauseilende Nebenblattbildungen als Schutzhülle der Gipfelknospe ausgebildet.

Die scheidenartige Ausbildung des Blattgrundes oder die frühzeitige Entwickelung anschließender oder gar miteinander verwachsener Nebenblätter gewährleisten hier zugleich einen Schutz für die in der Achselhöhle des Blattes geborgene Anlage eines Seitensprosses, solange diese noch nicht zur Entwickelung einer eigenen genügend widerstandsfähigen Gipfelknospe gelangt ist. Als eine besonders dem Schutz der Achselknospe dienende Baueinrichtung des Blattes dürfen neben den Blattscheiden der monokotylen Umbelliferen, Rosaceen usw. die Ochrea der Polygonaceen und die sogenannten Axillarstipeln, tutenförmig um die Achselknospe herumgreifende Nebenblattbildungen betrachtet werden. In der Blattachsel mancher Wasserpflanzen entspringen häutige zum Blatt gehörende Schuppen, sogenannte Intravaginalschuppen, die durch Schleimabsonderung die Knospe schützen. Auch sonst sind bei den Blättern der Wasserpflanzen vielfach schleimabsondernde Organe anzutreffen, welche die jungen Anlagen in einen Schleimmantel hüllen und dadurch vor Auslaugung und Tierfraß bewahren.

Bei den Holzgewächsen mit periodischer Laubentwickelung kommen gelegentlich auch Endknospen vor, die aus jugendlichen Laubblättern gebildet sind, sogenannte nackte

Knospen; in der Mehrzahl der Fälle aber sind hier besondere metamorphosierte Blätter, die Knospenschuppen, mit der Funktion der Knospenbildung betraut (s. Fig. 33). Die Knospenschuppen sind Niederblätter von fester lederartiger Beschaffenheit, oft braun gefärbt, die normalerweise im regelmäßigen Wechsel mit Laubblättern derart von der Sproßachse gebildet werden, daß die Sproßspitze während der Vegetationsruhe von einem dichten Schuppenmantel fest umhüllt ist. Beim Laubausbruch werden die Knospenschuppen meist abgeworfen (Deperulation), während der Vegetationspunkt noch im Schutze der jungen sich entfaltenden Laubblätter neue Knospenschuppen für die nächste Ruheperiode anlegt.



Fig. 33. Knospenschuppen an der sich öffnenden Knospe der Roßkastanie.

β) Das Blatt als Klimmorgan. Bei Kletterpflanzen haben die Blätter bisweilen noch eine andere Funktion zu übernehmen, indem sie als Klimmorgane dienen. Das kann in sehr verschiedener Weise geschehen. Schon dadurch, daß das Blatt sich sparrig von der Sproßachse abspreizt, kann ein Zurückgleiten des im Gestrüpp oder Geäst aufwärts dringenden Sproßgipfels verhindert werden. An dem großen gefiederten Blatt der Kletterpalmen setzt sich die Blattspindel an der Spitze in ein langes peitschenschnurartiges Anhängsel fort, das mit rückwärts gerichteten scharfen Haken besetzt ist, die sich im Dickicht verankern. Die Blätter fungiern in beiden Fällen noch als Assimilationsorgane, obwohl bei den Kletterpalmen ein Teil des Blattes, der neuen Aufgabe angepaßt, die Spreitenbildung eingebüßt hat. Derselbe Fall kann eintreten, wenn der Blattstiel oder die Blattspindel die Natur einer reizbaren Ranke annimmt, und eine Stütze umwindet. So wird die schildförmige Spreite des Blattes von Tropaeolum in ihrer Assimilationstätigkeit nicht im geringsten gestört, wenn der lange Blattstiel infolge des Berührungsreizes eine Stütze ergriffen hat, die Blättchen des Clematisblattes, dessen Spindel sich um einen benachbarten Zweig gewickelt hat, stehen ebenso im unbeschränkten Lichtgenuß; auch der Stielteil mancher Nepenthes-Kannen fungiert als Ranke, ohne die übrigen Blattfunktionen zu beeinträchtigen. Dagegen bedeutet die Umwandlung der Blattspitze und ihrer Endfiedern in Ranken bei den Blättern der Leguminosen offenbar schon eine Beschränkung der assimilierenden Blattfläche; sie geht bei einzelnen, z. B. Lathyrus Aphaca (s. Fig. 34) soweit, daß nur die breiten Nebenblattflächen für die Assimilation übrig bleiben, während das eigentliche Blatt eine fadenförmige Ranke bildet. Bei Smilax und anderen führt umgekehrt die Spreite die Blattfunktion fort, während Teile des Blattgrundes zu beiden Seiten des Stieles in fädliche Ranken verwandelt sind. Besonders weit ist die Metamorphose bei den Blattranken der Cucurbitaceen fortgeschritten. Dort ist eine Arbeitsteilung eingetreten. Während zahlreiche Blätter ihre Laubblattnatur unverändert behalten, sind andere ganz der Kletterfunktion dienstbar gemacht und zu



Fig. 34. Sproßspitze von Lathyrus Aphaca mit Blattranken. R Die Nebenblätter. N fungieren als Assimilationsapparat.

reizbaren Ranken geworden, die sich bei Berührung einer Stütze um dieselbe herumlegen und auch den freien Abschnitt zwischen Sproß und Stütze spiralig einrollen.

4. Entwickelungsgeschichte des Blattes. Wenn wir von den Keimblättern, die in sehr frühem Stadien an dem noch ungegliederten Embryo angelegt werden, und von einigen vereinzelten Ausnahmen absehen, so entstehen alle Blattanlagen als seitliche Auswüchse an Vegetationspunkten von Sprossen; Adventivblätter sind nicht bekannt. Für die Laubblätter kommt noch hinzu, daß die Anlage stets akropetal erfolgt, die jüngste Anlage also dem Vegetationsscheitel am nächsten liegt. Die an einem Vegetationspunkt vorhandenen Blattanlagen und Blätter repräsentieren demnach in ihrer Reihenfolge die aufeinanderfolgenden Entwickelungsstadien des Blattes. Aus ihrer vergleichenden

Betrachtung läßt sich der Werdegang der Blätter auch in den Entwickelungsphasen, die der direkten Beobachtung im Leben nicht zugänglich sind, mit Sicherheit konstruieren. Infolge der Vererbung, d. h. infolge der Organisation der lebenden Substanz, aus der die Blattanlage besteht, strebt der Entwickelungsgang einer bestimmten für die Pflanzenart charakteristischen Endgestalt zu, wobei eine Reihe voneinander abhängiger Entwickelungsphasen in regelmäßigem Gange durchlaufen werden muß. Der Entwickelungsgang vollzieht sich aber außerdem in steter Abhängigkeit von äußeren und inneren nicht durch die Natur der Erbmasse bedingten Faktoren, deren wechselnde Konstellation in irgendeiner Phase den normalen Entwickelungsgang fördern oder hemmen und in andere Bahnen lenken kann. Wir werden demnach zunächst den Ablauf des Entwickelungsganges unter normalen Verhältnissen zu verfolgen haben und dann den Blick auf das Wesen und die Wirkungsweise der den Entwickelungsgang beeinflussenden äußeren und inneren Faktoren richten.

4a) Verlauf der Blattentwickelung. *α*) Jugendstadien. Die Blattanlage (Blattprimordium, Primordialblatt) am Vegetationspunkte einer Gefäßpflanze stellt im ersten Jugendstadium ein aus einer Zellgruppe gebildetes Höckerchen dar, das sich zunächst nur wenig über die Oberfläche des Sproßscheitels erhebt. Bei den Farnen kann man die Entstehung dieses Zellhöckers auf eine einzige Initialzelle zurückführen, die durch Wachstum und Teilung zur Zellgruppe wird, im übrigen aber nehmen stets von Anfang an mehrere Zellen der Sproßoberfläche an der Bildung der jungen Blattanlage teil. Das Primordialhöckerchen nimmt im weiteren Verlaufe der Entwickelung noch an Umfang zu, indem benachbarte Oberflächenteile des Vegetationskegels in die Blattbildung mit einbezogen werden. Häufig behält dabei die ganze Anlage den ursprünglich kreisrunden oder ovalen Umriß. Nicht selten aber nimmt die Blattanlage die Gestalt eines quergestellten mondsichelförmigen Wulstes an, dessen Hörner mehr oder minder weit um die Sproßachse herumgreifen; bisweilen wie z. B. bei den Gräsern vereinigen sich sogar die Hörner des Wulstes schließlich an der entgegengesetzten Flanke der Sproßachse, so daß also der Wulst nunmehr einen geschlossenen Ring bildet. Immer bleibt dabei die zuerst als Höcker angelegte Stelle des Wulstes im Wachstum gefördert, so daß also die Mitte des kreis- oder eirunden oder mondsichelförmigen Wulstes, respektive die ihr entsprechende Stelle des Ringwulstes in Form eines Zapfens oder einer niederen Schuppe ausgebildet wird, die sich gegen den Sproßscheitel hingewendet mehr oder minder eng an die nächstjüngeren Anlagen anschmiegt (s. Fig. 35). Dieser vorgezogene Teil der Blattanlage bildet den Anfang des Oberblattes, das heißt der Blattspreite und eventuell des Blattstiels, der Sockelteil dagegen

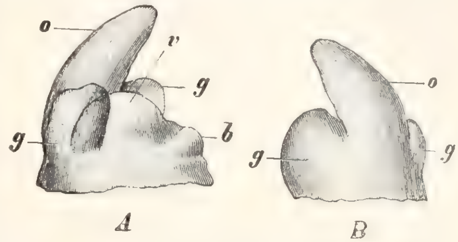


Fig. 35. Blattentwicklung bei der Rüster, Ulmus campestris. A. Am Vegetationspunkt v steht als jüngste Anlage das noch ungegliederte Primordialblatt b. Die nächst ältere Blattanlage ist in Oberblatt o und Blattgrund g gegliedert. B. Das ältere Blatt schräg von außen gesehen. Vergrößert. Nach Strasburger.

stellt den Blattgrund dar, der entweder nur als mehr oder minder deutliches Blattkissen noch am erwachsenen Blatt erkennbar bleibt, oder zur Blattscheide oder zu Nebenblättern auswächst.

Der Wachstumsvorgang, durch den das Primordialblatt in den Zustand des Ausgewachsenseins und in die definitive Blattgestalt übergeführt wird, verläuft nicht gleichmäßig in den einzelnen Abschnitten der Anlage. Gewisse Teile eilen in der Entwickelung voraus und gehen in den Endzustand über, während andere noch längere Zeit im wachstumfähigen Zustande verharren und erst später das Endstadium erreichen. Bei den Farnen beginnt die Entwickelung an der Blattbasis und schreitet allmählich gegen die Blattspitze fort, die zuletzt in den Dauerzustand übergeht. Man spricht in diesem Falle von akropetaler Entwickelung des Blattes. Bei den Blättern der Blütenpflanzen kommt in einzelnen Fällen gleichfalls Spitzenwachstum vor, meistens aber ist die Spitze zuerst fertig ausgebildet und die Streckung und Gewebedifferenzierung schreitet basipetal d. h. gegen die Spreitenbasis hin fort (basiplaster Entwickelungsgang). Wenn dabei nach der Ausbildung der Blattspitze ein zeitweiliger Entwickelungsstillstand erfolgt, so kommt eine Vorläuferspitze zustande, deren biologische Bedeutung bereits in einigen Fällen geschildert wurde; sehr häufig bildet sich ein vorläufiges Assimilationsorgan, besonders an den nachwachsenden freien Sproßenden von Kletterpflanzen, die das Gewicht ausgewachsener Laubflächen noch nicht zu tragen vermögen.

Neben der basiplasten kommt auch pleuroplaste Entwickelung vor, d. h. die Blattspreite geht von der Spitze angefangen zuerst in ihrem mittleren Flächenteil in Dauergewebe über, während die beiderseitigen Blattränder zunächst noch länger wachstumsfähig bleiben.

Unabhängig von dem in der Blattspreite eingeschlagenen Entwickelungsgang findet sich häufig eine vorausschreitende Entwickelung des Blattgrundes, indem Nebenblätter oder Scheidenteil des Blattes zuerst sich bilden meist um als Knospenschutz oder zugleich als vorläufiges Assimilationsorgan zu fungieren. Wo bei den Blütenpflanzen ein Blattstiel gebildet wird, tritt er regelmäßig als letzter Teil des werdenden Blattes in die Erscheinung. Er stellt im Grunde genommen nur einen verschmälerten Teil der Spreite dar, was ja oft genug durch die ihn begleitenden Flügelsäume auch äußerlich erkennbar bleibt.

Zusammengesetzte Blattspreiten werden durch Verzweigung der Anlage des Oberblattes gebildet. Nur ausnahmsweise ist diese Verzweigung eine echte Gabelung. Bisweilen erfolgt die Anlage der seitlichen Auszweigungen schon in einem frühen Entwickelungsstadium, während noch das ganze Primordialblatt aus embryonalem Gewebe besteht (eoclade Entwickelung). Meist liegt eine monopodiale Verzweigung vor, indem unterhalb der Spitze des Primordialblattes an den Flanken sich Höcker hervorwölben, die die Anlage von seitlichen Blattteilen, Fiedern oder Lappen darstellen (s. Fig. 36) und sich in einzelnen Fällen weiter verzweigen können, wobei aber alle Verzweigungen regelmäßig in die gleiche Ebene fallen. Die Reihenfolge der Anlage der Auszweigungen erster Ordnung schreitet bei basiplaster Entwickelung der Spreite von der Spitze gegen die Basis fort. Bei pleuroplaster Entwickelung ist sie entweder acropetal, indem zwischen den zuerst entstandenen seitlichen Anlagen und der Blattspitze weitere seitliche Anlagen auftreten, oder divergent, indem die Neuanlage von den zuerst gebildeten Seitengliedern aus zugleich gegen die Spitze und gegen die Basis hin fortschreitet. Die Anlage von Randlappen und Zähnen an den Spreitenflächen ungeteilter Blätter erfolgt in der gleichen Weise.

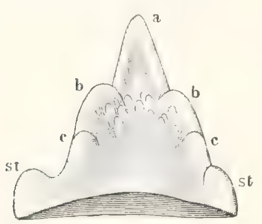


Fig. 36. Entstehung seitlicher Glieder an der ursprünglich einfachen Blattanlage von Rubus durch Verzweigung. st die Nebenblattanlagen des Blattgrundes, a Blattspitze, b und c die sukzessive aufgetretenen Seitenglieder.

Zusammengesetzte Blattspreiten können übrigens auch noch in anderer Weise zustande kommen. Das gilt besonders für die Blätter der Palmen, deren in der Knospenanlage einfache längsfaltige Blätter erst nachträglich dadurch zu fächer- oder fiederförmig zusammengesetzten Blättern werden, daß Gewebestreifen längs der Faltenkanten frühzeitig absterben oder durch Verschleimung ihrer Zellwände den Zusammenhang verlieren. Bei der Entfaltung lösen sich dann die einzelnen Teile der Spreite durch die Wachstumsverschiebungen voneinander und erscheinen als Fiedern an der Mittelrippe der Fiederpalmen oder als lange Randlappen der an der Basis noch zusammenhängenden Spreite der Fächerpalmen.

In ähnlicher aber etwas primitiverer Weise wird aus dem großen bei der Entfaltung einfachen Blatt von Musa, Ravenala u. a. ein fiederig geteiltes, dadurch daß der Wind die eines Randnerven entbehrenden Spreitenflächen bis an die kräftige Mittelrippe in einzelne schmale Streifen zerreißt. Bei Cyclanthus bipartitus, dem typischen Vertreter einer kleinen den Palmen nahestehenden Familie zerreißt die in der Knospe einfache Spreite infolge von Spannungen, die durch ungleichmäßiges Wachstum hervorgerufen werden. Aehnliches wird von der Musacee Heliconia berichtet, deren Blattfläche aber erst unter der Mitwirkung fallender Regentropfen zerschlitzt wird.

Im Anschluß an die Entwickelungsgeschichte der einfachen und zusammengesetzten Blätter, deren Glieder in einer Fläche ausgebreitet sind, ist zunächst noch kurz die Entwickelung einiger abweichender Blattgestalten zu erörtern. In verschiedenen Familien der Monokotylen und Dikotylen, auch bei Farnen treten schildförmige Blätter auf, bei denen die Ansatzstelle des Stiels nicht am basalen Rande der Spreite liegt sondern gewissermaßen auf die Blattunterseite hinauf gerückt ist. Abgesehen von den wenig zahlreichen schildförmigen Farnblättern, deren Spreite sich rings um den Stielansatz durch Randwachstum vergrößert, wachsen alle schildförmigen Blattspreiten basipetal. Die zuletzt entstehenden Randauszweigungen des ursprünglich normalen Blattprimordiums sind auf die Oberseite der Oberblattes hinaufgerückt (s. Fig. 37) und wachsen mit der zwischen ihnen liegenden meristematischen Gewebezone zu dem über den Stielansatz hinübergreifenden Spreitenteil aus.

Einen besonderen Typus bildet auch das reitende mit der schwertförmigen Spreitenfläche steilaufgerichtete Blatt der Irisarten,

das übrigens auch in anderen monokotylen Familien wiederkehrt. Das Blattprimordium ist hier kapuzenförmig gestaltet. Der der Blattspitze entsprechende Höcker des Oberblattes bleibt unentwickelt, es bildet sich nur der Blattgrund in Gestalt einer den Sproß umfassenden Scheide aus. Auf der Mitte des Scheidenrückes aber entsteht ein kammförmiger Auswuchs der zu der senkrecht gestellten Spreitenfläche heranwächst (s. Fig. 38).

Die Schlauchblätter, die wir bei den Insektivoren kennen gelernt haben, entstehen dadurch, daß die Spreitenanlage sehr frühzeitig das Wachstum ihres Randes einstellt, während die Fläche sich weiter entwickelt. Dadurch entsteht zunächst eine

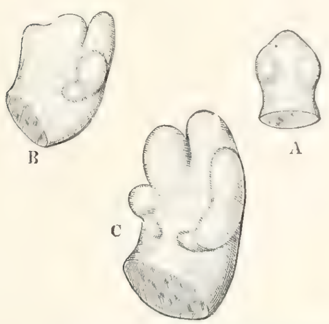


Fig. 37. A, B, C aufeinanderfolgende Entwickelungsstadien eines schildförmigen Blattes.

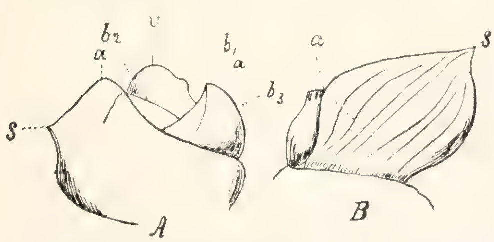


Fig. 38. Blattentwickelung bei Iris. A. Vegetationspunkt v mit den jüngsten Blattanlagen b. Bei b_3 und b_4 bildet a die Spitze des Primordiums. An b_4 ist bei S die Anlage des kammförmigen Auswuchses aufgetreten, aus dem die Spreite hervorgeht. B. Eine ältere Blattanlage zeigt die fortgeschrittene Entwickelung des Auswuchses S, während die Blattspitze a stehen bleibt. Vergrößert. Nach Goebel.

sackartige Ausstülpung gegen die Blattunterseite hin, aus der sich allmählich die Kanne oder der Schlauch formt (s. Fig. 39). Nicht selten treten noch akzessorische Auswüchse der Blattfläche hinzu — der Deckel der Kannen von Cephalotus und Nepenthes ist als ein socher anzusehen — oder die zum Schlauch auswachsenden Spreitenteile gehen wie bei dem schildförmigen Blatt zum Teil aus der Oberseite des Blattprimordiums hervor, so bei dem Kannenteil von Nepenthes, den Utriculariablasen und den Schläuchen der Sarraceniaceen. Die eigentümlichen als Reservestoffbehälter und als wasserabscheidende Organe fungierenden Rhizom-

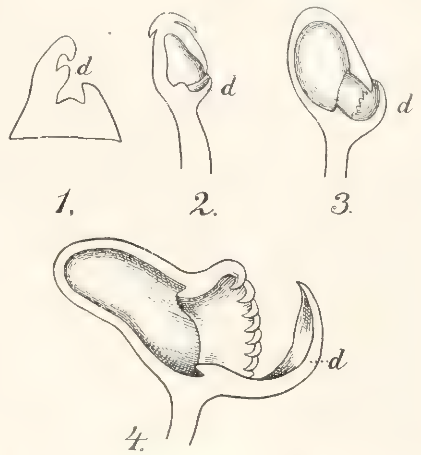


Fig. 39. 1 bis 4 aufeinanderfolgende Entwickelungsstadien der Kanne von Cephalotus. d der Deckel.

schuppen von Lathraea haben eine ähnliche Entstehungsweise, nur findet hier die Einstülpung am Primordialblatt von der Unterseite her statt.

Der Entwickelungsgang der Phyllodien, die wir oben bei den neuholländischen Akazien kennen gelernt haben, gleicht in den ersten Stadien demjenigen normaler Blätter mit doppelt gefiederter Spreite. Die angelegte Spreite verharrt aber in dem jüngsten Entwickelungsstadium, während der Basalteil der Spreite kräftig heranwachsend zur Assimilationsfläche wird. Für die Knospenschuppen gilt insofern das gleiche, als auch bei ihnen noch die Anlage der Blattspreite in den jüngsten Entwickelungsstadien nachweisbar ist. Im weiteren Verlauf der Entwickelung bildet sich dann entweder die ganze Blattanlage zur Schuppe um oder die Spreite wird vollständig unterdrückt, während die Scheide oder auch die Nebenblätter zu Schuppen werden. Bei einigen Holzpflanzen, bei denen die Nebenblätter die Knospenschuppen liefern, nimmt das in der Entwickelung gehemmte Oberblatt zu Beginn der nächsten Vegetationsperiode das Wachstum wieder auf und wird nachträglich zum gestielten Laubblatt.

Blattranken gehen in vielen Fällen aus dem Stielteil der Blattanlage hervor, oder aus dem Stielchen eines Teilblättchens bei

zusammengesetzten Blättern. Die Spreitenanlage ist dann in jüngeren Entwickelungsstadien nachdrücklich erkennbar. In anderen Fällen aber streckt sich die Anlage des ganzen Blattes oder Teilblättchens frühzeitig zur fadenförmigen Ranke, so daß auch der Spreitenanteil, ohne als solcher deutlich hervorzutreten mit in die Umbildung einbezogen wird.

β) Knospenanlage und Entfaltung. Die Formgestaltung, die das Blatt nach Anlage aller Teile gewonnen hat, bevor es durch die Entfaltung in den Dauerzustand übergeführt ist, wird als die Knospenanlage des Blattes bezeichnet. Sie ist abhängig von der Entwickelungsfolge der Blatteile und wenn das junge Blatt in einer Knospe eingeschlossen ist, auch von den Raumverhältnissen in der Knospe. Blätter mit Spitzenwachstum, wie die der Farne, sind meist schneckenförmig eingerollt oder an der fortwachsenden Spitze übergebogen. Die jüngsten empfindlichsten Teile des Blattes sind damit in den Schutz der älteren widerstandsfähigeren gebracht, ähnlich sind Blätter, die ein längerdauerndes Randwachstum besitzen in der Knospenlage am Rande eingerollt. Die beschränkten Raumverhältnisse innerhalb der ruhenden Knospen der Holzgewächse führen zu mancherlei Faltungen und Drehungen der Blattspreite.

Der Vorgang der Entfaltung, der Uebergang von der Knospenanlage in die endgültige Form und Stellung vollzieht sich bei den einjährigen Kräutern und krautartigen Jahrestrieben der Stauden gleichmäßig schrittweise ohne Unterbrechung. Die einzelnen Teile gewinnen durch Streckung ihre definitive Größe und Gestalt, die fortschreitende innere Ausbildung führt zum Ergrünen des Assimilationsparenchyms und zum Ausreifen der Gewebe. Bei den mit ruhenden Knospen versehenen Holzgewächsen erfolgt die Entfaltung zu Beginn einer neuen Vegetationsperiode oder auch unabhängig von den periodischen Klimaschwankungen durch den Laubausbruch. Dabei werden die Knospendecken zurückgeschoben und abgestoßen und die ergrünenden und ausreifenden Blätter rücken im Lauf einiger Tage oder Wochen allmählich unter Streckung ihrer Teile in die Lichtlage ein. Bei Tropenpflanzen erfolgt das Hervorbrechen des Laubes aus der Knospe oft in der kurzen Zeit von wenigen Stunden. Einige großblättrige Leguminosen wie Amherstia nobilis, Brownea erecta lassen dabei die aus den Knospendecken hervortretenden Laubflächen zunächst schlaff herunterhängen; erst wenn die fortschreitende innere Ausbildung des Blattgewebes zu größerer Widerstandsfähigkeit geführt hat, werden die Spreitenflächen durch Bewegungen der Stiele und Stielchen in die exponiertere Lage senkrecht zum Licht und zum Tropfenfall übergeführt.

γ) Blattfall. Ist das Blatt durch die Entfaltung in seine endgültige Form und Stellung gebracht und zugleich die Gewebedifferenzierung und innere Ausbildung beendet worden, so ist ein stationärer Zustand des Ausgewachsenseins erreicht, der für die Blätter der einzelnen Pflanzenarten von sehr verschiedener Dauer sein kann. Bei einjährigen Kräutern und Staudensprossen gehen die Blätter nach Ablauf der Vegetationszeit mit den Sproßachsen zugrunde. Zahlreiche Laubholzgewächse und auch einzelne Nadelhölzer der Klimate mit periodischem Wechsel von Vegetations- und Ruhezeiten, Sommer und Winter, Regenzeit und Trockenzeit, werfen das Laub nach einigen Monaten am Ende der günstigen Jahreszeit ab, bei anderen haben die Blätter längere oft mehrjährige Lebensdauer und der Laubfall ist ebenso wie der Laubausbruch weniger streng oder überhaupt nicht an eine bestimmte Jahreszeit gebunden. Den extremsten Fall bildet die seltsame Wüstenpflanzung Welwitschia mirabilis (Tumboa Bainesii) deren beide einzige Laubblätter überhaupt nicht in den stationären Zustand übergehen sondern am Grunde beständig nachwachsend jahrzehntelang an dem knolligen Holzstamm der Pflanze als Assimilationsorgane in Tätigkeit bleiben.

Der Ablösung der fallenden Laubblätter gehen gewisse Veränderungen voraus, die durch eine Verminderung des Trockengewichtes bemerkbar werden. Es werden aus dem alternden Blatt Substanzen in den Sproß abgeführt. Dabei erleidet das Blatt häufig eine Verfärbung, die als Herbstfärbung bezeichnet wird. Statt des Blattgrüns treten unter dem Einfluß nächtlicher Abkühlung und intensiver Tagesbeleuchtung gelbe und rote Farbstoffe im Blatt auf. Daß dabei eine Stoffableitung aus dem Blatt eine Rolle spielt, zeigt sich, wenn man, die Hauptnerven eines noch grünen Herbstblattes durchschneidet. In dem Blatteil, dessen Ableitungsbahn durchgetrennt wurde, bleibt das Blattgrün länger erhalten. An dem Grunde des Blattstiels, und wo sonst eine Abtrennung des funktionslos werdenden Organs erfolgen soll, bildet sich vorher eine quer das Stielgewebe durchsetzende Ablösungsschicht von leicht sich trennenden korkartigen Zellen. Die Stelle, an der die Ablösung erfolgt ist, die sogenannte Blattnarbe weist dadurch von Anfang an eine abschließende Peridermschicht auf, die einen sicheren Wundverschluß bildet.

Mit der Loslösung des Blattes vom Sproß ist das Lebensschicksal der allermeisten Laubblätter abgeschlossen. Nur in wenigen Ausnahmsfällen sind die abgelösten Blätter einer

weiteren Entwickelung fähig. Es bilden sich an ihnen normalerweise an vorgebildeten Stellen oder infolge von zufälliger Verwundung aus dem Wundgewebe Vegetationspunkte, welche junge sich bewurzelnde Sprosse, also neue Pflanzenindividuen bilden können. Das Blatt tritt hier in den Dienst der vegetativen Vermehrung. Adventive Vegetationspunkte, sogenannte blattbürtige Knospen sind von einer Reihe von Farnen bekannt. Sie treten ferner regelmäßig in den Randkerben des fleischigen Blattes von Bryophyllum calycinum auf. Auch an den Grundblättern von Cardamine pratensis trifft man häufig Brutknospen an. Die Fähigkeit solche blattbürtige Knospen aus Wundstellen zu bilden, kommt im hohen Grade den Blättern von Begonia und Peperomia zu, die von den Gärtnern zur Vermehrung benutzt werden. Auch an den abgefallenen Fiederblättchen der Aroidee Zamioculcas und den abgelösten Blättern von Sedumarten (s. Fig. 40), Nasturtium lacustre u. a. m. treten oft Adventivsprosse auf.

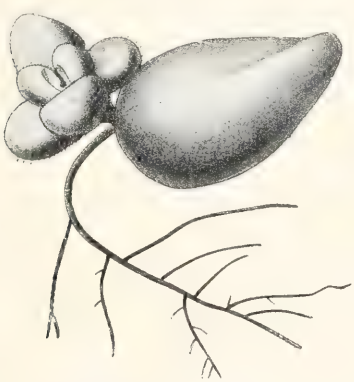


Fig. 40. Abgelöstes Blatt von Sedum Stahlii, das einen Adventivsproß gebildet hat. Vergrößert. Nach Goebel.

4b) Die formbestimmenden Faktoren. *a*) Innere Faktoren. Die Gestalt und der innere Bau, die ein Blatt durch seinen Entwickelungsgang erreicht, sind von verschiedenen inneren und äußeren Faktoren abhängig. Unter den inneren Faktoren ist die Vererbung der elterlichen Eigenschaften von hervorragender Bedeutung. Durch die Vererbung wird der Grundplan des werdenden Organes in seinen wesentlichen Zügen bestimmt; sie repräsentiert gewissermaßen den Einfluß, den die Beschaffenheit des Baumaterials auf die Gestalt des fertigen Gebäudes hat. Diese Beschaffenheit des Materials ist in der nicht direkt wahrnehmbaren Organisation des Zellplasmas und besonders seines Zellkerns gegeben, sie liegt bereits in dem jüngsten Stadium des Primordialblattes fest vor und bleibt während des Entwickelungsganges unverändert. Durch die gleichbleibende Wirkung der Vererbung auf die Gestaltbildung ist aber das Endresultat des Entwickelungsganges keineswegs in Form und Bau vollkommen determiniert, vielmehr beeinflussen andere innere und äußere in ihrem Wirkungsgrade wechselnde Faktoren den Entwickelungsverlauf und damit die Gestalt und den Bau des ausgewachsenen Blattes. Wir können demnach sagen, die Vererbung bestimmt den Umfang des Entwickelungsfeldes; welche von den innerhalb desselben gelegenen Entwickelungsmöglichkeiten realisiert werden, ist von der Konstellation der übrigen nicht im Wesen des Materials gelegenen Faktoren abhängig. Oder wir können die Vererbung ansehen als die in der spezifischen Organisation des Materials gelegene Befähigung auf die Konstellation der wechselnden Faktoren in ganz bestimmter spezifisch konstanter Weise zu reagieren.

Als ein Ergebnis des wechselnden Einflusses innerer Faktoren müssen wir es bezeichnen, daß zahlreiche Pflanzen, wenn sie aus dem Keim erzogen werden, auch unter gleichbleibenden äußeren Umständen zunächst Jugendblätter von besonderer Form (Primärblätter, Erstlingsblätter) und erst nachträglich die normalen Laubblätter (Folgeblätter) bilden, daß unabhängig von dem Wechsel der äußeren Lebensverhältnisse an den Sprossen vieler Pflanzen neben den Laubblättern abweichend geformte Niederblätter oder Hochblätter auftreten. Die Erscheinungen der habituellen Anisophyllie, Heterophyllie, Asymmetrie der Blattspreiten, die unter konstanten Außenbedingungen auftreten, bieten weitere Beispiele. Es liegt nahe die ursächliche Erklärung für diese Erscheinungen in den Wechselbeziehungen der verschiedenen Organe des Pflanzenkörpers zu suchen, sie als Korrelationserscheinungen zu deuten. Für einige derartige Fälle hat das Experiment diese Erklärungsweise bestätigt. Wenn bei Keimpflanzen, die nach Durchlaufung des Jugendstadiums bereits zur Ausbildung von Folgeblättern übergegangen waren durch Verschlechterung der Ernährungsbedingungen die Wiederhervorrufung von Jugendblättern gelang, so kann daraus der Schluß gezogen werden, daß die geringe Leistungsfähigkeit der Wurzel und der Assimilationsflächen an der jungen Keimpflanze die innere Ursache für das Auftreten der Jugendblattform darstellt. Bei verschiedenen Holzgewächsen mit ruhenden Winterknospen ist das Vorhandensein der Laubblätter die Bedingung für die Umwandlung der am Vegetationspunkt zunächst stehenden Blattanlagen in Knospenschuppen. Entfernt man recht-

zeitig die Laubblattanlagen am Jahrestrieb, so werden die normalerweise zu Knospenschuppen bestimmten Blattanlagen zu Laubblättern. Die Größe der einzelnen Blätter und Blatteile ist in gewissem Grade von der Menge der während der Entwickelung vom Sproß zugeführten Nahrung abhängig, das zeigte die Riesengröße der reichlich mit Nahrung versorgten Blätter an den Stockausschlägen mancher Holzgewächse z. B. Populus, Paulownia u. a. Man kann auch, wenn man einzelne Zuleitungsbahnen, welche die Nahrung aus dem Sproß ins Blatt führen, durchschneidet, eine ungleichmäßige Entwickelung der verschieden versorgten Blattareale erzielen. Diese experimentellen Erfahrungen können zur ursächlichen Erklärung gewisser Fälle von Anisophyllie und Asymmetrie der Blätter führen. Es zeigt sich nämlich, daß den ungleich groß werdenden Blättern oder Blatteilen bereits am Vegetationspunkt des Sprosses ungleichgroße Areale zugewiesen sind und daß die relative Entwickelung der Zuleitungsbahnen dieser Arealgröße entspricht. Demnach ist in solchen Fällen als nächstwirkende innere Ursache für die Erscheinungen der Anisophyllie und Asymmetrie der ungleiche Anschluß an den Nahrungsstrom des Sprosses anzusehen.

β) Aeußere Faktoren. Die äußeren Umstände kommen zum Teil für die Mechanik des Entwickelungsganges einer Blattanlage in doppelter Weise in Betracht: sie bilden einmal die äußeren Vorbedingungen für den Stoff- und Energiewechsel und wirken ferner auch als morphogene Reize, d. h. Entwickelungsimpulse, die die Form und den Bau des werdenden Organes innerhalb der von der Vererbung bedingten Grenzen bestimmen. Zum anderen Teil aber können auch morphogene Reize von solchen äußeren Umständen ausgehen, die nicht zu den Lebensbedingungen der Pflanze zählen.

Der morphogene Einfluß äußerer Faktoren macht sich in der Natur bisweilen auffällig bemerkbar: Nachkommen der gleichen Pflanzenindividuen bilden im Höhenklima der Gebirge, auf salzreichem Boden des Meeresstrandes anders geformte und innerlich anders gebaute Blätter, als wenn sie im Tal und auf salzarmem Boden wachsen. Das Ergrünen der sich entfaltenden Blätter erfolgt meistens unter dem Einfluß des Lichtes. Bei zahlreichen Pflanzen wird die definitive Stellung des Blattes bestimmt durch die Richtung des Lichtes, das während des Entwickelungsganges die Blattanlage traf. Größe und innerer Bau sind bei den Blättern des gleichen Baumes in vielen Fällen wesentlich verschieden, je nachdem das Blatt im Schatten der Krone oder im freien Licht zur Ausbildung kam. Bei gewissen amphibischen Pflanzen gewinnt die gleiche Blattanlage verschiedene Ausbildung, je nachdem sie in der Luft oder im Wasser zur Entfaltung gelangt, bei anderen Gewächsen kann der Einfluß trockener oder feuchter Luft ähnliche Differenzen bewirken. Die Länge des Blattstiels bei den Schwimmblättern wurzelnder Wasserpflanzen wird durch die Wassertiefe reguliert. Extreme Wärme oder Kälte, jäher Wechsel der Temperaturen, Ueberfluß oder Mangel an Nahrungsstoffen können fördernd oder hemmend und damit auch formbestimmend auf die einzelnen Entwickelungsvorgänge im Werdegang des Blattes einwirken. Als morphogene Reizwirkungen, die nicht zu den äußeren Lebensbedingungen der Pflanzen in Beziehung stehen, mögen erwähnt sein die Abhängigkeit der Formgestaltung und des Entwickelungsverlaufes gewisser Blattranken von dem Umstand, ob die Anlage mit einer Stütze in Berührung tritt oder nicht, und ferner die lokalen oder allgemeinen Gestaltveränderungen, welche die Blätter infolge der Einwirkung eines Gallentieres oder unter dem Einfluß eines eingedrungenen Pilzparasiten erleiden können.

In keinem Falle wirken die morphogenen Agentien der Außenwelt direkt modellierend auf die wachsende Blattanlage ein, vielmehr bilden sie nur den Anstoß für eine Aenderung der inneren Bedingungen, so daß die Kette der Kausalitäten zeitweilig unserer direkten Wahrnehmung sich entzieht und erst in der am werdenden Blatt hervortretenden Formabweichung wieder sichtbar wird. Indem dabei die innere Disposition der Anlage, der bei dem Eintritt der Reizung vorhandene innere Zustand, wesentlich mitbestimmend wird, können unter Umständen verschiedene äußere Reize die gleiche äußerlich sichtbare Folge hervorrufen oder gleiche Reizursachen am gleichen Organ zu verschiedenen Zeiten verschiedenen Erfolg haben. Die daraus sich ergebenden Schwierigkeiten der Deutung stellen der experimentellen Morphologie eine nahezu unübersehbare Reihe von Aufgaben, die zum größten Teil noch der befriedigenden Lösung harren und deren Bearbeitung erst in neuerer Zeit mit geeigneten Mitteln in Angriff genommen worden ist.

Literatur. ***K. Goebel***, *Pflanzenbiologische Schilderungen. Marburg T. I, 1889, T. II, 1891.* — ***K. Goebel***, *Organographie der Pflanzen. Jena 1898 bis 1901.* — ***K. Goebel***, *Einleitung in die experimentelle Morphologie der Pflanzen. Leipzig und Berlin 1908.* — ***G. Haberlandt***, *Physiologische Pflanzenanatomie. Leipzig 1904.* — ***G. Haberlandt***, *Die Lichtsinnesorgane der Laubblätter. Leipzig 1905.* — ***A. Hansgirg***, *Phyllobiologie. Leipzig 1903.* — ***G. Klebs***, *Willkürliche Entwicklungsänderung bei Pflanzen. Jena 1903.* — ***G. Klebs***, *Ueber*

Rhythmik in der Entwicklung der Pflanzen. Heidelberg 1911. — **W. Pfeffer,** *Pflanzenphysiologie. Leipzig 1897 bis 1904.* — **A. F. W. Schimper,** *Pflanzengeographie. Jena 1908.* — **E. Stahl,** *Regenfall und Blattgestalt. Leiden 1893.* — **Derselbe,** *Ueber bunte Laubblätter. Annal. du Jardin Bot. de Buitenzorg XIII, 2, S. 137.* — **Derselbe,** *Zur Biologie des Chlorophylls. Jena 1909.* — **Wiesner,** *Der Lichtgenuß der Pflanzen. Leipzig 1907.*

K. Giesenhagen.

Blenden.

Alte bergmännische, aber noch heute gebräuchliche Bezeichnung für durchsichtige geschwefelte Erze (siehe den Artikel „Erzlagerstätten").

Blitz.

A. Der Blitz als physikalische Erscheinung: 1. Technik photographischer Blitzaufnahmen. 2. Die örtliche Ausbreitung der Blitzbahn. 3. Die Entstehungsweise der Blitzbahn und die weiteren Vorgänge in ihr. 4. Kugelblitze. B. Blitzgefahr und Blitzstatistik. C. Blitzableiter und Blitzschutzvorrichtungen: 1. Historisches. 2. Aufgabe und Theorie. 3. Gebäudeblitzableiter. 4. Schutz elektrischer Leitungen: a) Schwachstrom. b) Starkstrom.

A. Der Blitz als physikalische Erscheinung.

1. Technik photographischer Blitzaufnahmen. Da wir unsere Kenntnis über die Gestalt der Blitzbahn und die Vorgänge in ihr fast ausschließlich photographischen Aufnahmen verdanken, so sei hier zunächst einiges über die Technik der letzteren gesagt. Sie lassen sich nur bei genügender Dunkelheit machen, und es wird dazu die vorher auf Unendlich eingestellte Kamera etwas nach hinten übergeneigt und auf diejenige Gegend des Himmels gerichtet, wo die Blitze erscheinen. Erst dann wird das Objektiv geöffnet und nun so lange offen gelassen, bis in seinem Gesichtskreise eine Entladung aufgetreten ist. Natürlich darf man nicht durch eine Fensterscheibe hindurchphotographieren, da sonst die Bilder verzerrt werden. Auch darf man, wenn brennende Straßenlaternen oder dgl. im Gesichtsfelde sind, nicht mit geöffnetem Objektiv herumhantieren, da man sonst Lichtlinien auf der Platte erhält, welche gewisse Aehnlichkeit mit Blitzlinien haben und auch schon oft dafür gehalten worden sind.

Bei fest aufgestellter Kamera erhält man nur eine Darstellung der örtlichen Verhältnisse der Blitzbahn; will man auch den zeitlichen Verlauf der elektrischen Vorgänge in ihr kennen lernen, so muß man der Kamera während der Aufnahme eine Drehbewegung erteilen, da dann die in der Blitzbahn zeitlich aufeinander folgenden Vorgänge sich auf der photographischen Platte räumlich nebeneinander abbilden. Die Drehbewegung muß ganz langsam, möglichst gleichmäßig und stets in einem Sinne, also z. B. von links nach rechts, ausgeführt werden. Ist man dabei aus dem Gesichtskreis des Gewitters herausgekommen, so dreht man die Kamera möglichst schnell in ententgegengesetzter Richtung wieder zurück. Will man ferner die Zeitabstände zwischen den einzelnen Vorgängen in der Blitzbahn genauer messen, so muß man das Brett, auf welchem die Kamera steht, durch ein Uhrwerk oder einen Motor drehen lassen.

Noch empfehlenswerter ist es, zur Aufnahme von Blitzerscheinungen gleichzeitig zwei Apparate zu verwenden, von denen der eine still steht und der andere, wie soeben beschrieben wurde, durch ein Uhrwerk gedreht wird. Die beiden so erhaltenen Aufnahmen ergänzen sich nämlich in vielfacher Hinsicht, und vor allem ist es auch nur so möglich, den zeitlichen Zusammenhang solcher Blitze zu ermitteln, welche zwar in ganz verschiedenen Bahnen verlaufen aber doch nahezu gleichzeitig auftreten und daher auch in elektrischer Beziehung meistens zusammengehören.

2. Die örtliche Ausbreitung der Blitzbahn. Schon die ersten photographischen Blitzaufnahmen zeigten, daß die Blitzbahn nicht, wie man früher vielfach annahm, eine aus wenigen geraden und scharf umgebogenen Teilen bestehende Zickzacklinie darstellt, sondern daß sie, wie auch die in Figur 1 wiedergegebene Aufnahme des Verfassers zeigt, vielmehr dem Verlauf eines Flusses auf einer Landkarte ähnelt, um so mehr als sich daran gewöhnlich auch noch zahlreiche seitliche Verästelungen nach Art der Nebenflüsse ansetzen. Allerdings kommt es vor, daß ein solcher Seitenzweig des Blitzes im Bilde quer über einen oder auch mehrere andere seiner Art hinweggeht; indessen ist dies natürlich so zu erklären, daß diese Verzweigungen dann — vom Beobachter aus gesehen — räumlich hintereinander liegen. Es ist nämlich von allen diesen Linien keine einzige auf eine Ebene beschränkt, und man sieht daher häufig, daß dieselben sich an einigen Stellen sogar selbst zu überqueren scheinen, was offenbar bedeutet, daß die Entladung an der betreffenden Stelle eine Art Schraubenlinie ge-

bildet hat, deren Achse auf den Beobachter zu gerichtet war.

Von den Seitenentladungen eines zur Erde gehenden Blitzes pflegen ferner die meisten sich allmählich in der Luft zu verlieren; gelegentlich kommt es aber auch vor, daß der eine oder andere von ihnen sich einer benachbarten Wolke zuwendet, und es handelt sich dann also um einen Blitz mit zwei Einschlagstellen, von denen die eine auf der Erde und die andere in einer benachbarten Wolke liegt. In anderen Fällen kann man wieder beobachten, daß bei einem Erdblitz nicht bloß die Hauptentladung, sondern auch einer ihrer Seitenzweige bis zur Erde hinabreicht, und es kann demnach auch ein und derselbe Blitzschlag an mehreren Stellen der Erdoberfläche einschlagen. Andererseits existieren aber auch, wie z. B. die mittlere Entladung der Figur 1 zeigt, Blitze, welche gar nicht bis zur Erde hinabreichen und also nur eine mächtige Büschelentladung von der Wolke in die Luft hinein darstellen. Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, daß es sich dann sozusagen um einen nicht fertig gewordenen Blitz handelt.

3. Die Entstehungsweise der Blitzbahn und die weiteren Vorgänge in ihr. Durch Abbildung künstlicher elektrischer Funken auf schnell bewegten photographischen Platten hat B. Walter zuerst 1898 den Nachweis geliefert, daß ein solcher Funke in der Regel nicht mit einem Schläge entsteht, sondern daß ihm sein Weg zuvor durch mehrere stoßweise aufeinander folgende und von Stoß zu Stoß immer weiter von den Polen aus vordringende büschelartige „Vorentladungen" gebahnt wird. Eine besonders charakteristische Funkenaufnahme dieser Art ist in Figur 2 wiedergegeben. Dabei hat man sich oben den positiven und unten den negativen Pol vorzustellen und ferner den Verlauf der Zeit von links nach rechts zu denken. Man sieht dann, daß hier dem eigentlichen



Fig. 1.

Funken oben und unten fünf getrennte Büschelentladungen voraufgegangen sind, daß ferner von diesen die zeitlich später auftretende stets die längere war und daß auch eine jede davon stets, soweit sie es vermochte, den ihr von ihren Vorgängerinnen schon gebahnten Teil des Weges benutzte. Von den Büscheln sind ferner die positiven viel länger als die negativen und auch viel stärker verästelt, so daß demnach den ersteren das Hauptverdienst an der Vorbereitung der Funkenbahn zukommt.

In ähnlicher Weise entsteht nun auch der Blitz selbst, wie von B. Walter zuerst 1902 durch mehrere, mit bewegter Kamera gemachte Blitzaufnahmen bewiesen wurde, von denen auch die Figur 1 eine darstellt. Zunächst sieht man nämlich in dieser Abbildung, daß der Hauptblitz derselben in seinen oberen Teilen links von einem leuchtenden Bande begleitet ist, das dieser seiner Lage wegen zeitlich vor der eigentlichen Entladung dieses Blitzes aufgetreten sein muß und daher nichts anderes darstellt als die Summe der einzelnen sich hier unmittelbar aneinander legenden Stiele der die Blitzbahn vorbereitenden Büschelentladungen. Da ferner das leuchtende Band von oben nach unten zu immer schmäler wird, so müssen also die obersten Teile der Blitzbahn zuerst entstanden und mithin die ganze Entladung von der Wolke aus eingeleitet sein. Allerdings scheint es zunächst, als ob die seitlichen Verästelungen dieses Blitzes, da sie sämtlich bis an die Hauptentladung heranreichen, erst gleichzeitig mit ihr entstanden sind; bei genauerem Hinsehen sieht man aber, daß die stärksten dieser Aeste von zarten, parallel laufenden Linien begleitet sind, die wieder sämtlich links von diesen Aesten liegen und daher zeitlich vor ihnen aufgetreten sind, so daß sie also die Seitenäste der betreffenden Vorentladungen des Blitzes darstellen.



Fig. 2.

Zwischen der Funkenentladung der Figur 2 und dem Blitze der Figur 1 findet also immerhin insofern ein Unterschied statt als bei letzterem die Seitenäste der Vorentladungen in dem Augenblick, wo die eigentliche Entladung erfolgt, sogar stärker sichtbar werden als in dem ihres Entstehens, während beim Funken gerade das Umgekehrte der Fall ist. So ist es auch zu erklären, daß man diese dem Blitzschlag voraufgehenden Vorentladungen nur sehr schwer mit bloßem Auge beobachten kann, um so mehr als sie ihm zumeist in weniger als $^1/_{100}$ Sekunde voraufgehen. Bei dem Blitz der Figur 1 z. B. sind von den nach links zeigenden Vorentladungen die drei obersten — von oben nach unten gerechnet — 0,0089, 0,0080 und 0,0057 Sekunden vor der Hauptentladung aufgetreten.

Es sei noch erwähnt, daß auch der links neben dem Hauptblitz der Figur 1 liegende schwächere Blitz, der ja eine frei in der Luft endigende selbständige Büschelentladung darstellt, auf seiner linken Seite von einer schwächeren parallelen Linie begleitet ist, die ebenfalls eine Vorentladung desselben darstellt.

Wenn nun die Blitzbahn in der beschriebenen Weise fertig geworden ist, so entladet sich die betreffende Wolke entweder, wie bei dem Hauptblitz der Figur 1 in einem einzigen Schlage, oder es erfolgt im Anschluß an diese „Anfangsentladung" auch noch eine mehr oder weniger andauernde „Nachentladung". Die letztere kann dann wieder sehr verschiedene Formen annehmen. Häufig nämlich besteht sie nur aus einem fast gleichmäßigen Fließen der Elektrizität in der durch die Anfangsentladung gebildeten Bahnlinie. Ein solches zeigt sich z. B. bei dem ganz links in Figur 1 noch sichtbaren Blitze. Dieses Fließen hält dann manchmal bis zu ½ Sekunde lang an. Häufig treten hierbei aber auch mehrere, ruckweise einsetzende „Partialentladungen" auf, die dann ebenfalls sämtlich den von der Anfangsentladung gebahnten Weg einschlagen. Ein solcher Blitz wird z. B. durch die in Figur 3 wiedergegebene Aufnahme des Verfassers dargestellt. In anderen Fällen wieder kommt ein Gemisch beider Entladungsarten zustande. Der Zeitabstand zwischen den 5 Entladungen des Blitzes der Figur 3 beträgt von vorne nach hinten 0,0360, 0,0364, 0,0283 und 0,1440 Sekunden, so daß also das ganze Phänomen rund $^1/_4$ Sekunde gedauert hat.

Da hier ferner die Zeitabstände zwischen den ersten drei Teilentladungen dieses Blitzes nahezu gleich sind, so könnte man vielleicht meinen, daß es sich um einen regelmäßigen



Fig. 3.

Schwingungsvorgang der Elektrizität mit abwechselnd umgekehrter Polarität von Wolke und Erde handelt. Indessen spricht dagegen schon der scharf abgesetzte Charakter dieser Entladungen, so daß man es hier doch wohl nur mit einer einseitig gerichteten elektrischen Strömung zu tun hat. Auch theoretische Gründe sprechen hierfür.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei denjenigen Blitzen, welche mehrere Einschlagstellen zeigen, die entsprechende Verästelung der Bahnlinie gewöhnlich schon bei den Vorentladungen derselben zustande kommt, und daß ferner die eigentliche Entladung nach den einzelnen Einschlagstellen hin auch niemals genau gleichzeitig, sondern vielmehr stets in verschiedenen, aber freilich in sehr kurzer Zeit aufeinander folgenden Partialentladungen erfolgt.

A 4. Kugelblitze. Bei den Kugelblitzen handelt es sich um kugelartige Lichtgebilde von Ei- bis Kopfgröße, die oft viele Sekunden lang sichtbar sind, meistens langsam dahin schweben und auch keinen nennenswerten Schaden anrichten. Nach Planté soll es sich dabei um verdünnte Gase handeln, die nach Art eines elektrischen Lichtbogens zwischen einer von der Gewitterwolke ausgehenden elektrisch leitenden Luftsäule und der Erde als Elektroden entstehen. Nach

Ansicht des Referenten jedoch haben wir es hier mit Wasserblasen zu tun, die sich aus Wasserdämpfen oder aufspritzendem Wasser bilden, während gleichzeitig das umgebende Erdreich durch Influenz von seiten der darüber stehenden Gewitterwolke äußerst stark elektrisch geladen ist. Die Blasen besitzen dann eine elektrische Ladung gleichen Vorzeichens wie die Umgebung, werden deshalb von ihr abgestoßen und bewegen sich daher wie eine elektrisch geladene Seifenblase in gleichnamigem Felde.

Zu diesen Ausführungen ist auch der Artikel „Atmosphärische Elektrizität“ Abschnitt 18 zu vergleichen.

Literatur. ***H. Kayser***, *Ber. d. Königl. Akad. Berlin 1884.* — ***L. Weber***, *Ebenda 1889.* — ***B. Walter***, *Wiedemanns Annalen, Bd. 66, S. 636, 1898.* — ***Derselbe***, *Annalen der Phys., Bd. 10, S. 393, 1903.* — ***Derselbe***, *Jahrbuch Hamb. Wiss. Anst., Bd. 20, 1903 und Bd. 27, 1909.* — ***Derselbe***, *Meteorolog. Zeitschr., Bd. 26, S. 217, 1909.* — ***G. Planté***, *Die elektrischen Erscheinungen der Atmosphäre. Deutsch von G. Wallentin. Halle 1889.*

B. Walter.

B. Blitzgefahr und Blitzstatistik.

Von 1 Million Menschen werden jährlich durch den Blitz getötet in

England	Belgien	Frankreich	Schweden	Preußen	Steiermark. Kärnten
etwa 1	2,1	3	3,1	4,4	10,6

Die Blitzgefahr wächst nach dieser Tabelle um so mehr, je weiter wir uns von der Meeresküste entfernen, der Häufigkeit der sommerlichen Gewitter entsprechend. Nehmen wir an, daß jeder Blitzschlag 1 Menschen getötet hätte, so würden wir, wenn wir die Volkszahl nun wachsen ließen, während die Zahl der Blitzschläge auf die gleiche Bodenfläche konstant bliebe, eine Abnahme der Zahl der Blitzschläge pro Million Einwohner erhalten. Dieser Einfluß der Bevölkerungsdichte ist in den Statistiken nicht berücksichtigt, und macht sich vielleicht auch in der obigen Tabelle bemerkbar.

Gewitter an der Küste sind meist Randwirbel der Tiefdruckgebiete und treten zu allen Jahreszeiten auf; während die Gewitter inland auf der Erhitzung der Luft am Boden beruhen, und sich wesentlich auf die 3 warmen Monate Juni, Juli, August, beschränken.

Dem jahreszeitlichen Unterschiede entsprechend bevorzugen die Blitzschläge im Innern der Kontinente andere Tagesstunden (Nachmittags) als an der Meeresküste (9 Uhr abends bis 3 Uhr nachts).

Die Blitzgefahr im Freien ist erheblich größer als an jedem anderen Platz.

Die Zahl der Blitzschadenmeldungen bei den Versicherungsgesellschaften befindet sich jährlich im Wachsen. Eine Zunahme der Blitzgefahr läßt sich hieraus aber nicht folgern.

Verschiedene Baumarten sollen den Blitz verschieden stark anziehen. Der germanische Volksglaube weihte die Eiche dem „Donar“, und noch heute rät der Volksmund bei Gewitter: Von den Eichen mußt du weichen, aber Buchen sollst du suchen. Die Zählung der geschädigten Bäume ergab:

	Niederlande 1882 bis 1906	Steiermark-Kärnten 1902 bis 1903
Pappel	266	18
Eiche	109	41
Weide	85	2
Birne	36	12
Nadel	33	60
Buche	6	2

In dieser Tabelle fehlt leider die Gesamtzahl der Bäume. Auch sind wieder die Zahlen dadurch entstellt, daß Pappel und Weide z. B. in den Niederlanden, Nadelhölzer in Steiermark und Kärnten häufiger sind; doch läßt sich ein gewisser Gang in den Zahlen nicht verkennen. Die Annahme eines Einflusses des Bodens, auf dem der Baum steht, ist widerlegt worden. Wahrscheinlich ist lediglich die Wirkung des Blitzes auf die verschiedenen Holzarten je nach dem Bau des Stammes und der Rinde verschieden. In Hann. Münden legte man Zinkstreifen um Buchen (die nach der Statistik vom Blitz nicht getroffen werden) und fand diese häufig vom Blitz zerschmolzen, ohne daß der Baum selbst eine Spur aufwies.

Die Blitzgefahr für den Menschen scheint in den Tropen deshalb geringer, weil die meisten Pflanzungskulturen dort Waldkulturen sind (Kokos, Kakao, Gummi), die den darunter befindlichen Arbeiter wie ein Haus schützen. Nach den bisherigen Vorstellungen soll in den Tropen die Zahl der Blitzschläge trotz der größeren Heftigkeit und Zahl der Gewitter geringer sein als bei uns, doch kommt nach einer Untersuchung des Verfassers in einer Kokospflanzung in Samoa durchschnittlich auf je 500 Palmen pro Jahr 1 Blitzschlag, der 2 bis 3 Palmen zugleich köpft, während nach Hellmann in Deutschland auf 50 ha Waldland erst 1 Baum jährlich vom Blitz getroffen wird. Wahrscheinlich beruhen die bisher angenommenen Unterschiede auf den Mängeln des statistischen Materials in den Tropen.

Literatur. ***Hann,*** *Lehrbuch d. Meteorol. S. 481 fl. — Derselbe, Klimatologie (Einige Stellen). — Meteorologische Zeitschrift. Viele Hinweise und Referate auch über ausländische Arbeiten. —* ***Hellmann,*** *Beiträge z. Stat. d. Blitzgefahr. Zeitschr. d. Kgl. Preuß. Statist. Bureaus, Berlin 1886. —* ***R. Hartig,*** *Forstl. nat. wiss. Zeitschr. 1897, S. 97 fl. — Jahrbücher d. K. K. Centr.-Anstalt. Zahlreiche Beiträge besonders von* ***Prohaska*** *über Steiermark und Kärnten. — Report of the Chief Weather Bureau, Washington. Mehrere Berichte. —* ***O. Steffens,*** *Ueber die Blitzgefahr in Deutschland. Dissertation 1901. —* ***Van der Linden,*** *La fondre et les arbres. Bruxelles 1907. Annales metéorol. d. l'obs. d. Belgique. —* ***Feye,*** *Blitzschläge i. d. Waldbezirk Lippe-Detmold. — Das Wetter, Wochenschrift, herausgegeben v. R. Aßmann. Viele Einzelbeobachtungen. S. auch Heft 7, 1910. —* ***E. Stahl,*** *Die Blitzgefährdung der verschiedenen Baumarten, Jena 1912.*

K. Wegener.

C. Blitzableiter und Blitzschutzvorrichtungen.

1. Historisches. Der Gedanke, daß der Blitz eine Erscheinung gleicher Natur sei wie der Funke der Leidener Flasche, wurde unmittelbar nach deren Erfindung ausgesprochen, und zwar zuerst von Winkler (1746; vgl. Rosenberger Gesch. d. Phys.). Vorschläge zum Blitzschutz, die sich auf jene Erkenntnis stützten, machte Franklin (1750). Die gelegentliche frühere Errichtung metallbeschlagener Schutzmasten bei Aegyptern und Juden (vgl. Munk Wied. Ann. d. Phys. I, 320) entbehrte der wissenschaftlichen Grundlage. Auf Franklins Vorschläge folgten Versuche mit atmosphärischer Elektrizität durch d'Alibard (1752), der vornehmlich mit hohen isolierten Stangen, und durch Franklin, der mit Drachen arbeitete. Die von Franklin veröffentlichte Theorie (1753) führte zu schneller Verbreitung des Blitzableiters, von 1769 an auch in Deutschland.

2. Aufgabe und Theorie. Die Aufgabe des Blitzableiters kann als eine doppelte aufgefaßt werden:

a) Verhütung des Blitzschlages durch Ausgleich der bestehenden elektrischen Spannung in Form der (stillen) Büschelentladung;

b) Unschädliche Ableitung der trotzdem in Form des Blitzes übergehenden Elektrizität zur Erde.

Daß die Wirkung a, die bereits Franklin dem Blitzableiter zuschrieb, eine wesentliche Rolle spielen könnte, nimmt man heute nicht mehr an (vgl. z. B. Neesen El. techn. Ztschr. 1907 S. 461). Die Verfolgung des Zweckes b gestaltet sich verschieden, je nachdem man den Blitzschlag von dem zu schützenden Gegenstand abwenden oder nur seine schädigenden Folgen verhüten will. Ersteres ist der Fall bei Gebäuden, letzteres vorzugsweise bei elektrischen Freileitungen.

Der Blitz, wie überhaupt die elektrische Entladung in Form eines Funkens findet zwischen solchen Stellen eines schlechten Leiters statt, an denen der elektrische Zustand (vgl. die Artikel „Potential" und „Elektrisches Feld") hinlänglich große Unterschiede zeigt. Eine gute Anschauung von diesen Verhältnissen geben die Aequipotential- oder Niveauflächen, deren jede alle Punkte gleichen elektrischen Zustandes verbindet. Unter ihnen hat den Zustand null Volt die leitende Erdoberfläche selbst nebst den auf ihr befindlichen Gegenständen, sofern diese als leitend angesehen werden können. Dies ist bei den meisten Körpern statthaft, wenn

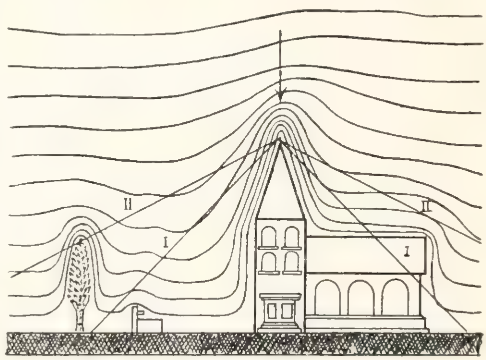


Fig. 1.

sich nicht schnelle elektrische Veränderungen in der Atmosphäre abspielen. Befindet sich in größerer Höhe über dem Erdboden eine ausgedehnte, angenähert wagerechte Schicht (Gewitterwolke) von ebenfalls gleichem aber hohem Potential, so können wir zwischen sie und die Erdoberfläche andere Aequipotentialflächen legen, etwa so, daß sich von einer zur nächsten das Potential um einen bestimmten Betrag, z. B. um je 2000 Volt ändert. Beträgt hierbei die durchschnittliche Entfernung zweier Flächen 1 m, so ergibt sich eine Zusammendrängung, also ein höheres Potentialgefälle als 2000 Volt pro Meter oberhalb aller Erhebungen der Erdoberfläche (s. Fig. 1). Dort ist die Wahrscheinlichkeit einer Durchbrechung der Luft durch einen Funken am größten. Zu bemerken ist jedoch, daß die Voraussetzung jener weit ausgedehnten Ebene gleichen Potentials häufig unzutreffend sein wird. Unregelmäßigkeiten kommen vor a) räumlich; z. B. zeigen bei einem Gewitter die Niveauflächen oft muldenförmige Einbuchtungen nach unten. Dadurch kann auch über geringeren Bodenerhebungen das Potentialgefälle stärker werden als über

benachbarten größeren; b) zeitlich treten Abweichungen auf bei schnellen Schwankungen des elektrischen Zustandes in der Atmosphäre, z. B. wenn ein Blitz zwischen zwei Wolken überging. Die stärkste Zusammendrängung der Niveauflächen findet dann über den höchsten Gegenständen nur statt, falls diese so gute oder bessere Leiter sind als die Umgebung; c) schließlich kommt es auch darauf an, auf welche Entfernung sich ein starkes Potentialgefälle emporstreckt. Diese Entfernung ist bedeutend über größeren Metallmassen, z. B. Metalldächern, und deshalb kann hier die Wahrscheinlichkeit eines Einschlags größer werden als auf benachbarten höheren Hervorragungen von geringerer Ausdehnung (vgl. Weber „Literatur“ 5 S. 3).

Obwohl eine Berechnung dieser Verhältnisse nicht möglich ist, lassen sich doch erfahrungsmäßige „Schutzräume“ angeben, die durch die überragenden Teile mit einer für die Praxis genügenden Wahrscheinlichkeit als gesichert gelten können.

Als einfachen Schutzraum bezeichnet man einen Kegel, dessen Spitze mit dem betrachteten Punkte des Blitzableiters zusammenfällt, und dessen Grundkreis einen Radius gleich der Höhe des Kegels hat (vgl. Linie I in Fig. 1). Ist der Radius doppelt so groß, so heißt der Schutzraum zweifach usw. (vgl. II). Als Regel pflegt man aufzustellen, daß die höchsten Ecken im einfachen, die Kanten im zweifachen, die Flächen im dreifachen Schutzraum liegen sollen. Will man darauf Rücksicht nehmen, daß die einer Blitzableiterspitze näher liegenden Teile erfahrungsmäßig stärker geschützt sind, als es einem kegelförmigen Raume entsprechen würde, so legt man einen parabolischen Schutzraum zugrunde. Man bestimmt ihn z. B. nach der Gleichung $y^2 = 8x$ (kleiner par. Sch.), wobei y die seitliche Entfernung, x die Tiefe unter einem beliebigen Punkte der Auffangvorrichtung bedeutet.

3. Gebäudeblitzableiter. 3A. Gewöhnliche Form (vgl. hierzu „Literatur“ 6 „Leitsätze“). Der Blitzableiter besteht aus a) den Auffangvorrichtungen, b) den Gebäudeleitungen, c) den Erdleitungen.

a) Die Auffangvorrichtungen sind teils besondere an den höchsten Stellen, vornehmlich den Ecken, angebrachte Metallstangen, die besonderer Spitzen (etwa aus Platin) nicht bedürfen (vgl. die Bemerkung zu 2 Aufgabe a); teils werden die hervorragenden Metallteile des Gebäudes (Firstverkleidungen u. dgl.) benutzt. Daß solche Teile hierfür, sowie für die Ableitungen ausreichend sein können, hat im Interesse der Verbilligung und weiteren Verbreitung des Blitzableiters besonders Baurat Findeisen betont („Literatur“ 5) betont.

b) Die Gebäudeleitungen bestehen am besten aus Eisen, dessen Querschnitt bei unverzweigten Leitungen nicht weniger als 1 qcm, bei verzweigten nicht weniger als 0,5 qcm beträgt. Kupfer muß wegen seiner geringeren Festigkeit und leichteren Schmelzbarkeit die Hälfte dieses Querschnitts haben, obwohl es mehr als doppelt so gut leitet. Die Leitungen führen von den Auffangevorrichtungen auf den zulässig kürzesten Wegen und unter tunlichster Vermeidung schärferer Krümmungen zur Erde. Sie sollen hierbei das Gebäude, namentlich das Dach, allseitig umspannen. Den letzteren Gedanken hat besonders Melsens durchgeführt („Literatur“ 3), der zahlreiche Ableitungen und zahlreiche kurze Auffangstangen anwendet. Sein System kann als Uebergang vom Franklinschen Blitzableiter zu dem Faradayschen Käfig (Abschnitt 3B) angesehen werden.

Die Vermeidung von scharfen Krümmungen ist nötig wegen der Selbstinduktion. Daß der Blitz einen elektrischen Schwingungsvorgang darstelle, wird nicht allseitig zugegeben. Sicher aber handelt es sich um einen Strom, der in sehr kurzer Zeit seine Stärke ändert, etwa von 0 auf 50000 Ampere wächst und wieder auf Null sinkt. Deshalb muß sich, wie bei Schwingungen, eine starke Impedanz zeigen, sobald die Leitung Krümmungen oder gar Windungen zeigt. Die Entladung springt dann leicht in Form eines Funkens auf benachbarte Leiter und bleibt nur zum Teil in der Leitung. Für Gleichstrom oder langsamen Wechselstrom ist umgekehrt der Widerstand einer Luftstrecke von beispielsweise 1 cm Länge fast unendlich mal so groß wie der eines Drahtseils. Alle größeren Metallteile, besonders das Gas- und Wasserleitungsnetz, sind demnach mit dem Blitzableiter leitend zu verbinden, da sonst Seitenentladungen nach diesen Körpern eintreten.

c) Die Erdleitungen werden vorzugsweise an „Entladungsstellen“ angelegt. Darunter versteht man die Stellen, die dem Blitz einen gut leitenden Weg zum Grundwasser bieten und deshalb von ihm bevorzugt werden. Es sind dies die Gas- und Wasserleitungen, ferner Brunnen, fließende Gewässer, aber auch Sammelstellen für Abfallwasser aller Art. An solchen Orten, falls sie in der Nähe (z. B. innerhalb 10 m) erreichbar sind, läßt man die Leitungen in vielfachen Verzweigungen endigen. Oft werden besondere Erdplatten (etwa 1 qm) angeschlossen, oder man läßt die Leitungen in einer Koksschüttung (1 cbm) endigen.

3B. Besonders gefährdete Gebäude müssen erheblich sorgfältiger geschützt werden. In Preußen bestehen hierfür besondere Vorschriften („Literatur“ 7 und 8), in denen unterschieden werden a) Anlagen zur Herstellung von nitroglyzerinhaltigen Sprengstoffen und b) Pulverfabriken und weniger gefährdete Gebäude in Sprengstoffabriken.

Im Falle a sind die Gebäude von einem Schutzwall umgeben. Auf ihm stehen eiserne Stangen, die 2 m oberhalb der höchsten Gebäudeteile durch ein wagerechtes Netz aus Drahtseilen verbunden und zur Erde abgeleitet sind. Unter diesem Netz liegt ein zweites auf dem Dach oder dicht darüber; es erhält eine besondere Erdleitung. Das erste Netz soll eine etwaige Blitzentladung zur Erde leiten, das zweite Seitenentladungen und induktive Wirkungen abfangen. Ein solcher Netzblitzableiter übertrifft den gewöhnlichen an Wirksamkeit, gewährt aber keinen absoluten Schutz. Der Schutz eines Innenraums durch eine Metallhülle (Faraday) besteht gegenüber elektrostatischen, aber nur bedingt gegenüber elektrodynamischen Vorgängen. Im besonderen kann wegen des Leitungswiderstandes der Anordnung der Ausgleich sehr großer Spannungen nicht momentan erfolgen. Unfälle, die vorgekommen sind, führt Rinkel („Literatur“ 9) darauf zurück, daß eine Erdung der Metallkörper im Gebäude (Bottiche aus Blei usw.) nicht vorgeschrieben ist.

Für die unter b genannten Gebäude sind Blitzableiter vorgeschrieben, die den gewöhnlichen Gebäudeblitzableitern ähnlich sind, aber mehr Auffangvorrichtungen und Ableitungen besitzen.

3C. Prüfung von Blitzableitern. Sie erfolgt vorwiegend durch genaue Besichtigung aller Teile und Untersuchung ihres mechanischen Zusammenhangs. Ergänzend tritt hinzu eine Messung des Leitungswiderstandes, speziell für die Erdleitung.

Man benutzt hierzu besondere Apparate, meistens transportable Ausführungsformen der Wheatstoneschen Brücke. Da es sich bei der Erdleitung um einen Elektrolyten handelt, werden diese Apparate mit Wechselstrom gespeist, z. B. mittels eines kleinen Induktionsapparates; als Stromanzeiger dient ein Telephon. Da die Messung nur erfolgen kann, indem man den Strom in das Erdreich hinein und wieder heraus leitet, sind mindestens zwei Erdleitungen nötig. Besitzt der Blitzableiter nur eine solche, so benutzt man eine sogenannte Hilfserde, z. B. ein in einen benachbarten Brunnen verlegtes Stahlband. Näheres in technischen Werken.

Die Widerstandsmessung allein besagt nicht viel; denn a) ein zu hoher Widerstand kann auf eine winzige Unterbrechungsstelle zurückzuführen sein, die der Blitz leicht überspringen würde. Immerhin beseitigt man auch solche Fehler; b) es kann auch bei relativ geringem Widerstande die Leitung stark beschädigt, z. B. fast ganz durchrostet sein, so daß selbst eine schwache Entladung den verbliebenen Rest unter Feuererscheinung zerstören würde.

4. Schutz elektrischer Leitungen. Die langen oberirdischen Leitungen sind Störungen durch atmosphärische Elektrizität in hohem Grade ausgesetzt. An einen Ersatz durch unterirdische Leitungen kann man nicht in allen Fällen denken, da die Kosten hierfür zu hoch und bei Fernsprechkabeln auch die Reichweite geringer sein würden (vgl. den Artikel „Kabel und Kabelerscheinungen“). Wird eine Freileitung von einem direkten Blitzschlag getroffen, so ist ein Schutz kaum möglich. Es können dann Isolatoren und Masten zertrümmert und Drähte geschmolzen werden. Auch in diesem Falle ist es möglich, durch geeignete Schutzvorrichtungen wenigstens den Schaden in den angeschlossenen Stationen zu verringern. Und in noch höherem Grade schützen diese Vorrichtungen gegen schwächere Seitenentladungen (Abzweigungen), sowie gegen induktive und elektrostatische Einflüsse.

4a) Schutz von Schwachstromleitungen. Das Prinzip aller hierzu dienenden Vorrichtungen ist, einen Nebenschluß von der Leitung zur Erde zu führen, diesen aber durch eine Funkenstrecke zu unterbrechen; die Unterbrechung bietet für den Blitz so gut wie keinen Widerstand, für den schwachgespannten Strom der Telegraphen- und Fernsprechapparate hingegen einen fast unendlich hohen. Schwachstromblitzableiter sind also nichts als Vorrichtungen, in denen zwei Elektroden in sehr geringem, aber festem Abstande einander gegenüberstehen.

1. Der Plattenblitzableiter gehört zu den älteren Vorrichtungen dieser Art, und ist noch heute sehr verbreitet. Seine Vorläufer, in denen die beiden Elektroden durch einfache Spitzen oder durch Spitzenkämme gebildet wurden, hatten in geringerem Grade die Fähigkeit, starke Entladungen abzuleiten, ohne daß Schmelzwirkungen auftraten. Bei dem Siemensschen Plattenblitzableiter liegen auf einer metallenen Grundplatte K zwei geriefelte Platten, deren Längsschnitt AB in Figur 2 andeutet. Sie sind

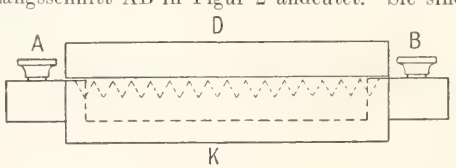


Fig. 2.

von der Grundplatte und dem metallenen Deckel D isoliert und werden mittels der an den Enden angebrachten Schrauben in je eine Leitung eingeschaltet, während das Gehäuse nach der Erde abgeleitet ist. Der Deckel ist auf der Unterseite ebenfalls mit scharfkantigen Rippen versehen, die quer zu denjenigen der Leitungsplatten laufen und ihnen sehr dicht (auf etwa 0,25 mm) gegenüberstehen. Senkrechte Bohrungen laufen durch das Ganze, so daß man durch eingesteckte Metallstöpsel die Leitungsplatten miteinander verbinden (kurzschließen) oder zur Erde ableiten kann. Dies geschieht, falls die Annäherung eines Gewitters bemerkbar wird. Unerwartete Entladungen finden in Funkenform zwischen den Riefelungen ihren Weg zur Erde.

Dieser Plattenblitzableiter ist in mannigfachen Formen ausgeführt worden, die z. B. dadurch bedingt sind, daß zahlreiche Leitungen durch denselben Apparat gesichert werden sollen (Vielfachblitzableiter). Oder es wird für „Ueberführungssäulen“, an denen Kabel mit oberirdischen Leitungen verbunden sind, der Apparat in dem Kopf einer Ebonitglocke angebracht, die die bei den Porzellanglocken übliche Form hat und an der Telegraphenstange befestigt wird.

2. Kohlenblitzableiter und Spindelblitzableiter sind empfindlicher als Platten- und Spitzenblitzableiter. Der Kohlenblitzableiter besteht aus zwei Kohlenplatten, die durch elastische Federn gegeneinander gepreßt werden. Ein zwischengelegtes Papierblättchen, das aber kleiner ist als die einander zugewendeten Kohlenflächen, bewirkt, daß diese in 0,15 mm Abstand voneinander stehen. Noch dünner (bis zu 0,03 mm herunter) ist ein Ueberzug aus Schellack auf den Innenseiten der Kohlenflächen.

Die Kohlenplatten haben den Vorteil, bei etwaigen Entladungen nicht miteinander zu verschmelzen.

Der Spindelblitzableiter ist nur noch wenig im Gebrauch. Er besteht aus einem mit der Erdleitung verbundenen Metallstift (der Spindel), der mit dünn umsponnenem Draht umwickelt ist; letzterer wird in die Leitung eingeschaltet. Atmosphärische Entladungen durchschlagen die Isolation.

3. Die Luftleerblitzableiter (Fig. 3) verdrängen — wenigstens im Gebiete der Reichspostverwaltung — zurzeit alle anderen Systeme. Bei ihnen befinden sich zwei ge-

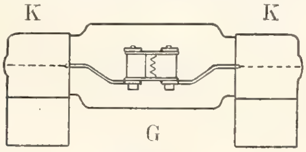


Fig. 3.

riefelte Kohlenblöcke in sehr geringem Abstande voneinander in einem luftverdünnten, an den Enden mit Metallkappen K versehenen Glasrohr G. Infolgedessen setzt die Entladung bereits bei etwa 300 Volt ein. Der genaue Abstand wird durch isolierende Zwischenstücke gewährleistet. Die Schaltung ist dieselbe wie oben.

Vielfach werden die Leitungsblitzableiter mit Abschmelzsicherungen gegen eindringenden Starkstrom zusammengebaut. Hierbei benutzt man in der Regel eine Grobsicherung, die ähnlich eingerichtet ist wie die in der Starkstromtechnik üblichen, und daneben eine Feinsicherung. Letztere hat den Zweck, bei einem nur wenig mehr als normalen Strom, nämlich bereits bei 0,22 Amp. binnen einiger Zeit (15 Sekunden) eine Unterbrechung herbeizuführen. Dies wird durch einen in die Leitung eingeschalteten Widerstandsdraht bewirkt, der durch jenen Strom erhitzt wird; infolgedessen schmilzt eine mit Woodschem Metall hergestellte Lötung eines Metallstifts, der dann durch eine Feder herausgerissen wird. Dadurch wird die Leitung unterbrochen.

4b) Der Schutz von Starkstromleitungen bereitet wegen der indirekten Schäden erheblich größere Schwierigkeiten. Sobald nämlich die atmosphärische Entladung die Isolation durchschlägt, findet der Maschinenstrom in den glühenden Metalldämpfen einen Ausweg; es tritt also ein Kurzschluß auf, sei es zwischen zwei Leitungen, sei es zwischen Leitung und Erde. Außer den nächstliegenden Folgen, also Zerstörung von Maschinen, Schadenfeuer usw. können sich auch gefährliche Spannungserhöhungen ergeben; wenn z. B. der Außenleiter eines Dreileitersystems Kurzschluß zur Erde erhält, so können die in der anderen Netzhälfte liegenden Lampen der plötzlichen Spannungserhöhung zum Opfer fallen.

Eine andere, wesentlich verschiedene Ursache kann zu den gleichen Folgen führen, nämlich eine „Ueberspannung“, die in der Anlage selbst ihren Ursprung hat. Die Schutzvorrichtungen erstreben deshalb gleichzeitig „Schutz gegen atmosphärische Entladungen und Ueberspannungen“.

Die Ueberspannungen können in der Anlage entstehen a) durch Resonanz des Kabelnetzes auf die Periode der es speisenden Wechselstrommaschine oder, häufiger, auf die höheren harmonischen Schwingungen, b) durch Schaltfehler, also plötzliche Be- und Entlastung des Netzes. Es treten hierbei — ebenso wie bei atmosphärischen Entladungen, die die Leitung treffen — Wanderwellen auf („Literatur“ 11 und 13); diese können zu Spannungssteigerungen führen, sobald sie eine Ungleichmäßigkeitsstelle der Leitung erreichen, z. B. den Uebergang aus einem Kabel in eine Freileitung. Vorbeugende Maßregel hiergegen: Anwendung von Stufenschaltern ähnlich wie beim Anlassen eines Motors.

Wir können drei Hauptarten der hierhergehörigen Schutzvorrichtungen unterscheiden.

a) Vorrichtungen zur Ableitung langsam entstehender Ladungen, wie sie etwa durch Influenz beim Heranziehen einer Wolke oder auch aus Betriebsgründen auftreten kann. Man verbindet einen Leitungspunkt dauernd mit der Erde, wobei jedoch der Uebergang größerer Mengen von Betriebsstrom in das Erdreich verhindert werden muß. Bis zu Spannungen von sechs- bis zehntausend Volt kann hierzu ein gewöhnlicher Widerstand dienen, so bei Siemens-Schuckert ein in Email eingebetteter Widerstandsdraht, bei der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft ein Stab aus Karborundum. Die hierbei vorliegende Gefahr einer Erhitzung des Widerstandes vermeidet man bei dem Wasserstrahlerder.

Dieser ist in der Regel wie ein kleiner Springbrunnen ausgeführt (10 bis 40 cm hoch), dessen Behälter geerdet ist, während ein Metallstück, gegen das der Strahl springt, mit der Leitung in Verbindung steht. Die Schwierigkeiten der Wasserversorgung, Beaufsichtigung usw. fallen fort bei den Erdungsdrosselspulen. Ihr sehr hoher Widerstand beruht nur auf Selbstinduktion; sie sind also nur in Wechselstromnetzen anwendbar. Gegenüber den statischen Ladungen, deren Ableitung sie dienen sollen, ist ihr Widerstand sehr gering, ihre Wirkung also sicher.

b) Blitzableiter zum Auffangen des Blitzes, ohne daß dieser die Leitung trifft. Hierher gehört in erster Linie der Schutzdraht, der oberhalb der Leitungen parallel zu ihnen ausgespannt und an zahlreichen Stellen geerdet wird; Einrichtung und Wirkungsweise entsprechen also dem Gebäudeblitzableiter. Diese Schutzvorrichtung ist recht teuer, scheint aber nach den bisherigen Erfahrungen sehr gut zu wirken. Aehnlich dürfte ein Schutzring wirken, den man oberhalb jedes einzelnen Isolators in geeignetem Abstande anbringt und mit der Erde verbindet („Literatur“ 14).

c) Vorrichtungen zur Unschädlichmachung der Entladung und ihrer Folgen. Hierbei sind wiederum folgende Einzelfunktionen zu unterscheiden:

α) Erschwerung des Eindringens der Entladung von der getroffenen Leitung in die angeschlossenen Maschinen, Transformatoren usw., bezw. Erschwerung eines Durchschlags ihrer Isolation. Da es sich beim Blitz um schnell veränderlichen Strom handelt, läßt sich jener Zweck erreichen durch eine vorgelegte Drosselspule, die jedoch, da sie auch vom Nutzstrom durchflossen wird, nicht einen so hohen (ohmischen und induktiven) Widerstand haben darf wie die unter a erwähnte Spule. Oft begnügt man sich mit einer Verstärkung der Isolation der ersten Windungen an den Maschinen, benutzt also diese Windungen selbst als Drosselspule.

Das Eindringen der Entladung suchen einige Konstrukteure durch Schutzkondensatoren zu verhindern. Es sind dies große Leidener Flaschen, deren eine Belegung mit der Leitung in Verbindung steht, während die andere geerdet wird. Diese Einrichtung beruht auf der Vorstellung, daß der Blitz in einer Aufeinanderfolge ziemlich regelmäßiger Schwingungen bestehe, die auch von der Leitung mitgemacht werden. Durch die am Eingang der Leitung in den Maschinenraum angeschaltete Kapazität soll hier ein Knotenpunkt, also ein Nullpunkt der Spannung geschaffen werden. Man kann sich die — übrigens stark bestrittene — Wirkung der Kondensatoren auch anders erklären, nämlich durch eine einfache Spannungserniedrigung der ankommenden Wanderwelle.

β) Ableitung der Entladung zur Erde und Beseitigung des hierbei auftretenden Kurzschlusses. Hierzu dienen, wie beim Schwachstrom, Funkenstrecken. Für ihre besondere Ausgestaltung zum Zwecke der Kurzschlußbeseitigung gibt es zahlreiche erprobte Vorschläge. Elektromagnetische Vorrichtungen kann man so in die Erdleitung einschalten, daß sie die Funkenstrecke automatisch vergrößern, sobald eine Entladung stattgefunden und ein Lichtbogen sich gebildet hat; dieser reißt dann ab.

Vorzuziehen sind wegen ihrer größeren Unveränderlichkeit und wegen der unveränderten Betriebsbereitschaft auch nach einer Entladung Vorrichtungen ohne bewegliche Teile. Unter ihnen sind die älteren die Vielfachfunkenstrecken. Sie beruhen auf der Tatsache, daß zur Aufrechterhaltung des Lichtbogens eine bestimmte Spannung nötig ist. Sie beträgt beim Wechselstrom über 100 Volt, wenn man Metallelektroden anwendet, vornehmlich bei gewissen Metallen (z. B. Zink, Zinn und ihren Legierungen). Die Elektroden werden gewöhnlich als massive Rollen ausgebildet (Rollenblitzableiter), und man schaltet je nach der Spannung zahlreiche Funkenstrecken von je 0,8 mm Länge hintereinander, oft 20 und mehr. Damit der Lichtbogen wirklich erlischt, ist die Einschaltung eines verhältnismäßig hohen Widerstandes, z. B. eines Karborundumstabes, nötig. Dadurch wird die Vorrichtung zur schnellen Ableitung größerer Elektrizitätsmengen ungeeignet, kann also nur als „Feinschutz“ dienen. Zu den Vielfachfunkenableitern gehört auch eine Vorrichtung der Westinghouse-Gesellschaft, bestehend aus einem Kohlenblock, der infolge besonderer Herstellungsweise von zahlreichen feinen Spalten durchbrochen ist. Auch hierbei bleibt eine Lichtbogenbildung aus, da die Wärmewirkung an den einzelnen Unterbrechungsstellen nur gering ist.

Eine weitgehende Verwendung als Grobschutz findet der Hörnerblitzableiter (Fig. 4) von Schrottke und Oehlschläger. Er hat den großen Vorzug, den Lichtbogen nicht plötzlich abzureißen; die Ueberspannung durch Ausschalten wird also vermieden. Der Lichtbogen wird vielmehr, nachdem er unten an der engsten Stelle zwischen den Kupferhörnern durch den Funkenübergang entstand, durch gegenseitige elektrodynamische Abstoßung der Teile der Strombahn emporgetrieben; auch das Aufsteigen der erhitzten Luft trägt hierzu bei. Schließlich vergrößert sich die Länge des Lichtbogens und damit der Widerstand erheblich, und der Bogen reißt ab.

In die von dem einen Horn aus zur Erde

führende Ableitung wird zur Vermeidung von Kurzschluß ein Widerstand gelegt. Dieser darf nicht zu groß sein, damit wirklich eine gute Ableitung der Entladung stattfindet; aber auch nicht zu klein, damit nicht eine plötzliche starke Belastungsschwankung des Netzes erfolgt. Verwendet werden u. a. von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft Wasserwiderstände, z. B. in Gestalt eines U-förmigen Tonrohres (vgl. Fig. 4). Um die hiermit verbundenen

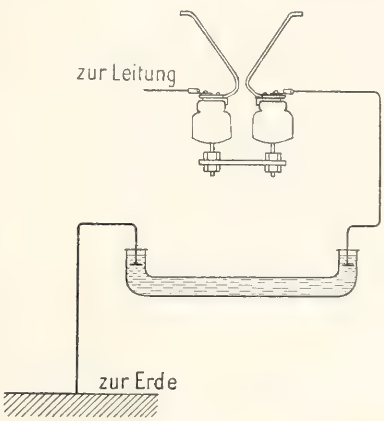


Fig. 4.

Unzuträglichkeiten durch Frost, Verdampfung usw. zu vermeiden, benutzen Siemens-Schuckert und andere Firmen Metalldrahtwiderstände, die zur Ableitung der Wärme in ein Oelbad versenkt sind. Voraussetzung ist, daß eine länger dauernde Beanspruchung dieser Widerstände durch die Tätigkeit der Hörnerblitzableiter verhindert werde, da sonst das Oel unzulässig warm werden würde. Zur größeren Sicherheit setzt die genannte Firma in die Ableitung noch eine Temperatursicherung, die abschmilzt, sobald das Oel 180° erreicht hat.

Der Hörnerblitzableiter kann zusammengebaut werden mit der oben erwähnten Drosselspule (Golablitzableiter) oder mit einem „Blasmagnet", der das Aufwärtswandern des Lichtbogens noch beschleunigt. Der Relais-Hörnerblitzableiter, angegeben von Dina, fabriziert von den Siemens-Schuckert-Werken, vermeidet den Uebelstand, daß bei eng gestellter Funkenstrecke zwischen den Hörnern Staub, Insekten u. dgl. leicht einen Stromübergang herbeiführen. Man stellt diese Hauptfunkenstrecke ziemlich weit ein, benutzt aber eine Hilfsfunkenstrecke, die durch eine Glashülle gegen Staub geschützt ist, und deshalb sehr eng eingestellt werden darf. Sobald sie anspricht, tritt infolge der Erregung elektrischer Schwingungen vorübergehend eine Spannungserhöhung zwischen den Haupthörnern auf, und nun setzt hier der Funke ein.

Die Elektrolytblitzableiter beruhen auf der Eigenschaft des Aluminiums, sich als Elektroden in einer geeigneten leitenden Flüssigkeit, z. B. einer Lösung von Kaliumbichromat, mit einer nichtleitenden Schicht zu überziehen (vgl. auch den Artikel „Elektrische Ventile"). Diese Schicht hält nicht nur Spannungen bis zu etwa dreihundert Volt aus, sondern sie stellt sich auch, wenn sie durch höhere Spannungen durchbrochen ist, sofort wieder her, sobald die Spannung unter jenen kritischen Wert gesunken ist. Demnach gibt ein solcher Ableiter der Ueberspannung, im besonderen der atmosphärischen Spannungssteigerung, nach, setzt dann aber der nachfolgenden Energie, die nur die Netzspannung hat, einen rasch wachsenden Widerstand entgegen und hemmt ihren weiteren Abfluß. Liegt die Betriebsspannung über 300 Volt, so schaltet man mehrere derartige Zellen hintereinander, am einfachsten, indem man den Platten die Form von Kegeln mit abgerundeter Spitze gibt, die man zwischen isolierenden Stützen aufbaut. Der Elektrolyt wird dann einfach in die Zwischenräume gegossen (vgl. Fig. 5).

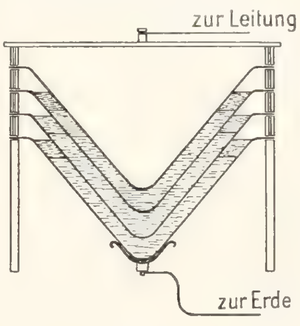


Fig. 5.

Zu bemerken ist noch, daß bei Wechselstrom diese Apparate der Vorschaltung eines Funkenableiters bedürfen. Die Isolierschicht auf den Platten bildet zusammen mit Elektrolyt und Metall einen Kondensator, in dem beim Wechselstrombetrieb Erwärmung, also Energieverlust auftritt. Andererseits darf aber die Trennung von der Leitung nicht eine dauernde sein, da bei längerer Stromlosigkeit die Isolierschicht sich auflöst. Die Zellen werden deshalb täglich „formiert", indem man sie kurze Zeit mit der Leitung in Verbindung setzt. Man hat hierzu den Hörnerblitzableiter, der ohnedies vorgelegt werden muß, so ausgebildet, daß er durch Aneinanderbringen der Hörner zugleich als Einschalter dient.

Literatur. *1. Von historischem Interesse* **Franklins** *Werke, z. B. i. d. Ausgabe von Bigelow*

(1887 bis 1889). — 2. Bericht der Pariser Akad. d. sc., vorgelegt 1784 von ***Franklin,*** *Coulomb u. a. Abgedruckt ETZ. 1907 S. 816. — 3.* ***Melsens,*** *Sur les paratonnerres, Brüssel 1881. — Zahlreiche Bücher für die Praxis, darunter viele mit physikal. Einleitung, z. B. 4.* ***Meidinger,*** *Die Anlage d. Bl. abl., Karlsruhe 1899. — 5.* ***Findeisen,*** *Praktische Anleitg. zur Herstellung einf. Gebäudeblitzableiter mit Einleitung von* ***L. Weber,*** *Berlin 1907. — Ferner „Ratschläge" usw. von Feuersozietäten und anderen Korporationen, darunter 6.* ***Leitsätze*** *über den Schutz der Gebäude gegen den Bl., aufgest. vom El. techn. Verein u. d. Verbande Deutscher Elektrotekniker. ETZ. 1901, S. 390. Auch separat erschienen, Berlin. — 7. Blitzschutzvorr. an Anlagen zur Herstellung von nitroglyzerinhaltigen Sprengstoffen. El. techn. Verein i. A. d. Minist. f. Handel u. Gew. ETZ. 1904, S. 985. — 8. Dsgl. f. Pulverfabriken. ETZ. 1906, S. 576. — 9.* ***Rinkel,*** *Blitzschutz von Sprengstoffabr. ETZ. 1911, S. 672. — 10.* ***F. Neesen,*** *Die Sicherung von Schwach- u. Starkstromanl. geg. d. Gefahren d. atm. El., Braunschweig 1899. — 11.* ***K. W. Wagner,*** *Elektromagn. Ausgleichsvorgänge in Freileit. u. Kabeln. Leipzig 1908. — 12.* ***G. Benischke,*** *Die Schutzvorr. d. Starkstromtechn. geg. atm. Entladgn. u. Ueberspg. Braunschweig 1911. — 13.* ***W. Petersen,*** *Hochspannungstechnik. Stuttg. 1911. — 14. Zahlreiche Aufs. i. d. Etz. unter „atm. Elektr."; oben zitiert u. a. Nicholson. Etz. 1911. S. 400.*

P. Spies.

Blitzröhren.

Fulgurite.

1. Die mechanischen Wirkungen des Blitzschlages auf Gesteine. 2. Schmelzwirkungen des Blitzes. 3. Blitzröhren oder Fulgurite.

1. **Die mechanischen Wirkungen des Blitzschlages auf Gesteine.** Nach Arago wurde um die Mitte des 18. Jahrhunderts auf der Shetlandsinsel Fetlar durch den Blitz ein etwa 90 Kubikmeter großer Block von Glimmerschiefer losgerissen und zertrümmert. In den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde am Hochstein in den Radstätter Tauern ein Felsblock vom Blitz gespalten. Aehnliche Fälle sind auch aus dem Riesengebirge und von anderen Orten bekannt geworden. Da solche Wirkungen hauptsächlich auf Gipfeln in Erscheinung treten, so kann man wohl sagen, daß auch dem Blitzschlag eine erhebliche Rolle bei der Zerstörung der Gebirge zukommt, wie es von Heim ausgesprochen wurde.

2. **Schmelzwirkungen des Blitzes** sind in großer Anzahl ebenfalls nur von Gipfeln und exponierten Felsen bekannt geworden. Die ältesten Beobachtungen stammen wohl von Saussure, der im Jahre 1787 auf dem Amphibolit eines Montblancgipfels zahlreiche hanfkorngroße Schmelztröpfchen und Schmelzbläschen fand. Humboldt und Bonpland haben auf dem Gipfel des Toluca in Mexiko eine ein viertel Quadratmeter große Fläche mit einer millimeterdicken Glasrinde bedeckt gefunden. Analoge Erscheinungen beobachtete Ramond am Pic du Midi in den Pyrenäen, am Mont Perdu und am Phonolith des Sanadoire im Departement Puy de Dôme. Auch von einer Anzahl anderer Orte sind solche Blitzwirkungen bekannt geworden. Das entstehende Glas ist von grünlicher oder bräunlicher Färbung, meist voller Schlieren, enthält öfters Reste des eingeschmolzenen Materials, äußerst selten winzige kristallitische Neubildungen (Rutley) und ist gewöhnlich reichlich von Gasbläschen durchsetzt.

3. **Blitzröhren oder Fulgurite** sind Löcher, welche der Blitz unter gleichzeitiger Schmelzung des umgebenden Gesteins in ein solches geschlagen hat. Sie kommen sowohl im festen als auch im lockeren Gestein (Sand) vor, sind gewöhnlich sehr dünn, können aber eine Dicke von mehreren Zentimetern erreichen. Ihre Länge überschreitet im festen Gestein 10 Zentimeter kaum, kann aber im Sande mehrere Meter erlangen. Im festen Gestein sind zumeist zahlreiche Röhren nebeneinander, während sie im Sande mehr vereinzelt vorkommen. Im Sande sind die Röhren oft wurzelartig verzweigt und nehmen nach unten allmählich an Dicke ab, so ein getreues Abbild eines sich in der Luft zertrümmernden Blitzstrahles liefernd. Die innere Wand der Blitzröhren ist mit dem oben erwähnten Gesteinsglas ausgekleidet, welches im Sande die umgebenden Sandkörnchen miteinander verkittet. Weitere Röhren sind nicht selten nachträglich, aber während sie noch in geschmolzenem Zustande waren, infolge des äußeren Luftdruckes zusammengefallen. Hin und wieder kommen auch spiralig gewundene Röhren vor.

Blitzröhren aus dem Sande sind wohl zuerst beschrieben worden von D. L. Hermann im Jahre 1711 vom Töppelberg bei Massel in Schlesien. Später hat man sie aus der Lüneburger, der Senner Heide, aus Holland und vielen anderen, auch außereuropäischen Ländern kennen gelernt. An festem Gestein haben sie Humboldt und Bonpland am Andesit des Tolucagipfels, Abich vom Gipfel des kleinen Ararat (Fulguritandesit), Diller vom Mount Thielson (Oregon) im Hypersthenbasalt, Rutley im Glaukophanschiefer des Monte Viso, Aston und Bonney im Serpentin des Riffelhorns und andere von anderen Orten und Gesteinen beschrieben.

Beobachtet wurde die Entstehung einer Blitzröhre auf dem mit Sand bestreuten

Boden eines Bauernhauses am 24. Juni 1867 zu Forchheim in Bayern (Th. Hoh).

Sowohl die Schmelzung der Gesteine als die Blitzröhren hat man mehrfach mit Erfolg nachzuahmen versucht, indem man starke elektrische Entladungen auf die entsprechenden Materialien einwirken ließ (v. Urbanitzky, Wood s. Hobbs).

Literatur. *A. v.* ***Urbanitzky****, Die Elektrizität des Himmels und der Erde. Wien, Pest, Leipzig 1888, 576, 599.* — ***S. Günther****, Handbuch der Geophysik. Stuttgart 1899, II 152.* — ***A. Wichmann****, Ueber Fulgurite. Zeitschr. d. d. geol. Ges.* ***35****, 1883, 849.* — ***A. Heim****, Ueber die Verwitterung der Gebirge. Basel 1879.* — ***Derselbe****, Notizen über die Wirkung des Blitzschlages auf Gesteine. Jahrb. d. schweiz. Alpen cl.* ***21****, 1886, 342.* — ***I. S. Diller****, Fulgurite from Mt. Thielson. Am. journ. of Sci.* ***28****, 1884, 252.* — ***F. Rutley****, On fulgurite from Mont Blanc. Quart. Journ. of the geol. Soc.* ***41****, 152.* — ***Derselbe****, On fulgurites from Monte Viso, Ebenda* ***45****, 1889, 60.* — ***E. Geinitz****, Ueber eine Blitzröhre aus der Ribnitzer Heide. Arch. d. Ver. d. Fr. d. Naturgesch. in Mecklenburg* ***47****, 1893, 60.* — ***E. Aston und T. G. Bonney****, On an alp. Nickel-bearing Serp. with Fulgurites. Quart. Journ. geol. Soc.* ***52****, 1896, 452.* — ***W. H. Hobbs****, A spiral Fulgurite from Wisconsin. Am. journ. Sci.* ***8****, 1899, 17.* — ***T. G. Bonney****, Fulgurites from Tupungato and the Summit of Aconcagua. Geol. Magaz. (4)* ***6****, 1900, 1.* — ***G. Andersson und Fredholm****, Geolog. Fören. i Stockholm Förhandl.* ***23****, 521 und* ***24****, 283.*

G. Linck.

Blomstrand

Christian Wilhelm.

Geboren am 20. Oktober 1826 in Vexiö, Schweden, gestorben am 5. November 1897 als Professor der Chemie und Mineralogie an der Universität Lund, wo er 35 Jahre lang erfolgreich tätig war. Seine chemische Erziehung und Stellung brachte es mit sich, daß er fast ausschließlich die anorganische und mineralogische Chemie experimentell behandelte. Durch originelle Untersuchungen über Verbindungen des Wolfram, Molybdän, Tantals, Niobs, sowie über zahlreiche Mineralien hat er diese Teile der Wissenschaft wesentlich bereichert. Von großem Einfluß waren seine theoretisch spekulativen Arbeiten, gipfelnd in dem wertvollen Buche Chemie der Jetztzeit (Leipzig 1869). Seine hier geäußerten Anschauungen über die Bedeutung des elektrochemischen Gegensatzes, über Valenzverhältnisse haben unmittelbare starke Wirkungen ausgeübt.

E. von Meyer.

Blumenbach

Johann Friedrich.

Geboren den 11. Mai 1752 zu Gotha; gestorben den 22. Januar 1840 in Göttingen. Er studierte in Jena und Göttingen, wurde an letzterer Universität 1776 Professor der Medizin und hielt fast 60 Jahre hindurch seine von Zuhörern aller Nationalitäten besuchten Vorlesungen über Naturgeschichte, vergleichende Anatomie, Physiologie und Geschichte der Medizin. An seinen Namen knüpft sich die Begründung der Anthropologie im modernen Sinne, daneben war er einer der bedeutendsten Naturforscher seiner Zeit. Dabei war seine Naturforschung eine philosophische, er begnügte sich nicht mit Beschreiben und Aufzählen, sondern suchte die Ursache der Dinge zu begründen. Er nahm dann auch schon früh Stellung zu den philosophischen Streitfragen seiner Zeit. Er war eifriger Vitalist, aber auch ein ebenso entschiedener Epigenes–ist.

Eine andere wichtige von ihm vertretene Grundanschauung schöpfte er aus seinen vergleichenden Studien, nämlich die Verwerfung der Konstanz der Art im Sinne Linnés; Ideen, die er auch bei seinen anthropologischen Studien mehrfach in den Vordergrund stellte. Nicht zum wenigsten aber ruhte sein Ruf auf seiner Wirksamkeit als Professor der Naturgeschichte. Neben Mineralogie und Botanik war sein Hauptgebiet die Tierkunde, die dann auch den Hauptraum in seinem Handbuch der Naturgeschichte einnimmt. Die Schwäche dieses Werkes liegt in ihrer zu großen Vielseitigkeit; so daß der Plan des ganzen Werkes nicht konsequent durchgeführt werden konnte. Blumenbach strebte allerdings schon danach, das Linnésche System durch das natürliche zu ersetzen, aber auch er blieb bei der Durchführung der speziellen Systematik durchaus an der Oberfläche haften, Sein Verdienst ist es jedoch, die Zoologie durch Verbindung mit der vergleichenden Anatomie, zuerst schon vor Cuvier (1785), zu wissenschaftlicher Bedeutung zu bringen.

Auch in seinen später erschienenen „Handbuch der vergleichenden Anatomie", war er nicht imstande die Systematik auf die gleiche Höhe mit seinen ausgedehnten vergleichend-anatomischen Kenntnissen zu bringen, ja, was die Wirbellosen betrifft, so waren seine Studien schon von Cuvier überflügelt worden.

Die wichtigsten seiner Werke sind: De generis humani varietate nativa, Göttingen 1775, 4. Aufl. Deutsch Leipzig 1795; Ueber den Bildungstrieb und das Zeugungsgeschäft, Göttingen 1781, 2. Aufl. 1791; Handbuch der Naturgeschichte, Göttingen 1780; Geschichte und Beschreibung der Knochen des menschlichen Körpers, Ebenda 1786, 2. Aufl. 1807; Institutiones physiologicae, Ebenda 1787, 4. Aufl. 1821. Deutsch Wien 1789 bis 1795; Handbuch der vergleichenden Anatomie und Physiologie, Ebenda 1804, 3. Aufl. 1824.

Literatur. ***Marx****, Zum Andenken an Blumenbach, Göttingen 1840.*

W. Harms.

Blut.

1. Begriff und physiologische Aufgabe des Blutes. 2. Das Gesamtblut und seine Eigenschaften. 3. Die wesentlichen Bestandteile des Blutes und ihre Eigenschaften: a) Die körperlichen Bestandteile: α) Die roten Blutkörperchen. β) Die weißen Blutkörperchen. γ) Die Blutplättchen. b) Die flüssigen Bestandteile: α) Die Eiweißkörper. β) Die Kohlenhydrate. γ) Die

Fette und fettähnlichen Stoffe. δ) Die Farbstoffe und andere organische Stoffe. ε) Die anorganischen Stoffe. 4. Die Gerinnung des Blutes. 5. Die Vorgänge im Blute bei Erfüllung seiner physiologischen Aufgabe. 6. Die Abnutzung und Wiedererneuerung des Blutes.

1. Begriff und physiologische Aufgabe des Blutes. Das Blut des Menschen und der höheren Tiere, ein physiologisch ganz besonderer, roter Saft des Körpers, besteht aus der Blutflüssigkeit und den in ihr suspendierten körperlichen Bestandteilen. Diese Bestandteile, entweder Zellen oder doch Zellderivate, sind die roten Blutkörperchen, die weißen Blutkörperchen und die Blutplättchen. Die Blutflüssigkeit, zum größten Teile Wasser, enthält in sich Eiweißkörper, Kohlenhydrate, Fette und fettähnliche Stoffe, Farb- und andere organische Stoffe, anorganische Salze und Gase gelöst oder in feiner Suspension. Man hat bei dieser Zusammensetzung das Blut vom histologischen Standpunkte aus als ein Gewebe mit flüssiger Interzellularsubstanz bezeichnet.

Diesem Blute fällt die physiologische Aufgabe zu, dem Stoffverkehr im Körper zu dienen; zu diesem Zwecke wird es von einer Pumpe, dem Herzen, getrieben, in einem besonderen, in sich geschlossenen Kanalsystem, dem Blutgefäßsystem, nach allen Teilen des Körpers hin und wieder von ihnen wegbewegt. Dabei nimmt das Blut durch besonders dünnwandige Teile des Gefäßsystems, die Kapillaren, hindurch die von außen in den Körper eingeführten und die im Körper selbst gebildeten Stoffe auf, trägt sie nach den Orten des Ansatzes und Verbrauchs und befördert zugleich die beim Lebensprozeß gebildeten Schlacken dorthin, wo sie ausgeschieden werden sollen. Diese umfassende, mit unzähligen Teilfunktionen verknüpfte Aufgabe wird in einer so spielenden Weise gelöst, daß selbst bei beträchtlicher Verkehrssteigerung der Wagen nie überladen erscheint, was eine Reihe jener feinsten chemischen und physikalischen Regulationen voraussetzt, mit welchen die Natur den Körper in so wunderbarer Weise ausgestattet hat.

Auch bei den niederen Tieren, den Wirbellosen, hat Blut oder ein blutähnlicher roter, gelber, grüner oder blauer Saft in einem Lakunen- oder mehr oder weniger entwickelten Gefäßsystem eine analoge Funktion zu erfüllen.

2. Das Gesamtblut und seine Eigenschaften. Die Eigenschaften des Gesamtblutes sind wesentlich davon abhängig, ob sich das Blut noch in den Blutgefäßen befindet oder nicht. In den Blutgefäßen bleibt das Blut flüssig, verläßt es diese, so wandelt es sich ohne weiteres nach kurzer Zeit in eine gallertige Masse um, es gerinnt. Soll also das Blut außerhalb des Körpers möglichst unverändert zur Untersuchung gelangen, so muß die Gerinnung verhindert werden, wozu eine Reihe später (S. 66) zu beschreibender Mittel zur Verfügung steht.

Derartiges, dem Körper entnommenes Blut zeigt bei ausgiebiger Berührung mit Luft oder mit Sauerstoff allein eine hellrote F a r b e, bedingt durch einen Farbstoff, der in den roten Blutkörperchen enthalten ist und der mit Sauerstoff eine lockere chemische Verbindung eingeht. Bleibt das Blut einige Zeit stehen, dann geht die hellrote Farbe in eine dunkelrote über; diese Wandlung in der Farbe beruht auf einer Sauerstoffzehrung des Blutes, das, wie jedes Gewebe, dieses lebenswichtigen Stoffes bedarf.

Dieser Farbwechsel ist auch in dem noch zirkulierenden Blute zu beobachten, was daher rührt, daß in den Lungen sich das Blut mit Sauerstoff beladet, auf dem Wege durch den Körper den Sauerstoff aber wieder abgibt, nur daß in diesem Falle die Körperzellen die hauptsächlichsten Konsumenten des Sauerstoffs darstellen.

Die Farbe des Blutes ist eine sogenannte Deckfarbe, auf bedrucktes Papier aufgetropft, kann durch das Blut hindurch die Schrift nicht erkannt werden, weil die roten Blutkörperchen in mehrfacher Schicht undurchsichtig sind. Löst man aber diese Blutkörperchen im Blute auf, was möglich ist (S. 54), so wird das Blut durchsichtig, lackfarben, zugleich aber dunkler im Farbenton, weil jetzt mehr Licht absorbiert und weniger reflektiert wird.

Charakteristisch ist der B l u t g e r u c h. Befreit man das riechende Prinzip — wahrscheinlich flüchtige Fettsäuren — durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure aus dem Blute, so wird der Geruch noch deutlicher; man kann auf diese Weise das Blut mancher Tierarten voneinander unterscheiden, da auch das Blut den dem Tiere eigentümlichen Geruch annimmt.

Die T e m p e r a t u r d e s menschlichen B l u t e s liegt etwas über Körpertemperatur, also über 36,5 bis 37,5° C. Im zirkulierenden Blute schwankt die Temperatur je nach den Gefäßprovinzen, am wärmsten wird das Blut beim Durchströmen der Leber, bis zu 40° C und mehr, um sich in der Lunge und in der Haut wieder etwas abzukühlen. Bei wechselwarmen Tieren (Poikilothermen), wie niederen Tieren, Fischen, Amphibien und Reptilien, erhebt sich die Bluttemperatur nur wenig über die der Umgebung und schwankt mit dieser, bei gleichwarmen (Homoiothermen), wie Vögeln und Säugetieren, wird eine bestimmte höhere Temperatur zäh festgehalten, falls sich die Tiere nicht gerade im Winterschlafe befinden. Die höchste Bluttemperatur mit 42 bis 44° C weisen die Vögel auf. Im allgemeinen gilt,

daß, je intensiver die Lebensflamme brennt, je mehr das Blut die Oxydationsprozesse im Körper unterhalten muß, es auch um so wärmer ist.

Die Dichte des Blutes beträgt beim Menschen 1,050 bis 1,060, sie liegt beim weiblichen Geschlechte mehr nach 1,050, beim männlichen mehr nach 1,060 zu und wird hauptsächlich durch den Gehalt des Blutes an Blutfarbstoff bedingt.

Zur Bestimmung der Dichte kann man, wenn genügend Blut zur Verfügung steht, physikalische Apparate, wie das Pyknometer oder die Mohrsche Wage, verwenden. Soll die Dichte in einzelnen Blutstropfen ermittelt werden, so sucht man nach Hammerschlag durch Mischung des leichteren Benzols und des schwereren Chloroforms eine Flüssigkeit solcher Dichte herzustellen, in welcher ein Blutstropfen, hineingebracht, weder untersinkt noch in die Höhe steigt, sondern schwebend erhalten bleibt. Die leicht zu ermittelnde Dichte des Gemisches ist dann auch die Dichte des Blutes.

„Blut ist dicker als Wasser", diese dickliche Beschaffenheit oder Viskosität wird insbesondere durch die körperlichen Elemente und die in der Blutflüssigkeit enthaltenen kolloidalen Stoffe veranlaßt.

Die Bestimmung der Viskosität oder inneren Reibung hat in den letzten Jahren eine größere Bedeutung erlangt. Der Wert der absoluten Reibung kann aus dem Poiseuilleschen Gesetz über die Strömung von Flüssigkeiten in Kapillaren abgeleitet werden, die Ermittelung des Wertes ist aber, zumal in Blutgefäßen, für welche dieser Wert Bedeutung hätte, mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Für physiologische Betrachtungen genügt meistens die Kenntnis des Wertes der relativen Reibung.

Man verfährt zur Ermittelung nach Ostwald am einfachsten so, daß man durch eine vertikal gestellte Glaskapillare eine bestimmte Menge Wasser unter dem Einflusse der Schwere fließen läßt und die Zeit notiert, welche das Wasser zum Durchtritt braucht. In derselben Weise stellt man die Beobachtung unter Benutzung derselben Kapillare mit einem gleichen Volumen Blut an, wobei man aber darauf zu achten hat, daß auch die Temperatur die gleiche bleibt, denn für jeden Grad Temperaturänderung ändert sich auch der Wert um etwa 2%. Sei nun η_w der Koeffizient der inneren Reibung für Wasser, t_w die Durchflußzeit und d_w die Dichte des Wassers, η_b, t_b und d_b die entsprechenden Werte für das zu untersuchende Blut, dann besteht die Beziehung

$$\frac{\eta_b}{\eta_w} = \frac{t_b \,.\, d_b}{t_w \,.\, d_w} \text{ und daher } \eta_b = \eta_w \frac{t_b \,.\, d_b}{t_w \,.\, d_w}.$$

Wird die innere Reibung des Wassers η_w bei einer bestimmten Temperatur gleich 1 gesetzt, so folgt, da auch $d_w = 1$ ist,

$$\eta_b = \frac{t_b \,.\, d_b}{t_w}.$$

Die Bestimmungen sind mit einem Fehler von etwa 2 bis 5% behaftet.

Der Wert der inneren Reibung wurde für menschliches Blut bei 38° C zu 4,73 bis 5,89 bestimmt. Anilin hat einen ähnlichen Wert wie Blut (Isoviskosität) und wird daher auch bei vergleichenden Versuchen benutzt.

Alles, was die Zahl und Beschaffenheit der körperlichen Elemente im Blute ändert, hat auch einen Einfluß auf die Viskosität. So führt ganz allgemein Sauerstoffmangel und Kohlensäureanhäufung im Blute zu einer Vermehrung der roten Blutkörperchen und damit zu einer Erhöhung der Viskosität um so mehr, als bei Gegenwart von Kohlensäure auch das Volumen der Blutkörperchen größer wird; letzterer Vorgang ist reversibel, treibt man die Kohlensäure durch Sauerstoff aus, so geht die Viskosität wieder herab. Auch Aenderung der Menge und des kolloidalen Zustandes der Eiweißkörper und Wechsel in der molekularen Konzentration der Blutflüssigkeit müssen sich geltend machen, wenn auch nur vorübergehend, da das Blut seine einmal gegebene Zusammensetzung mit Zähigkeit aufrecht erhält. Auch die Art der Ernährung ist von Einfluß, fleischfressende Tiere weisen eine höhere Viskosität auf als pflanzenfressende, auch bei vegetarisch lebenden Menschen hat man eine geringere Viskosität beobachtet.

Die Reaktion des Blutes ist im physikalisch-chemischen Sinne fast völlig neutral, d. h. es sind nicht mehr freie Wasserstoffionen (H^+), welche die saure Reaktion bedingen, und nicht mehr freie Hydroxylionen (OH^-), welche die alkalische Reaktion bedingen, im Blute enthalten als in reinem Wasser, wo die Konzentration (C) der Ionen $C_{H+} = C_{OH-} = 0{,}8 . 10^{-7}$ Gramm-Ion in 1 Liter beträgt, was besagen soll, daß in etwa 12 Millionen Liter Wasser oder auch Blut nur 1 g Wasserstoff in Ionenform enthalten ist.

Zur Bestimmung der Reaktion darf Lackmus als Indikator nicht verwendet werden, denn dieses treibt als mittelstarke Säure die Kohlensäure aus den im Blute enthaltenen kohlensauren Salzen aus und veranlaßt so alkalische Reaktion. Gegen kohlensäureempfindliche Indikatoren, wie Phenolphthalein, erweist sich Blut als neutral.

Um den H-Ionengehalt ermitteln zu können, hat Friedenthal einen Satz geeichter Indikatoren angegeben, bei welchen der Farbenumschlag auf Einwirkung einer bestimmten H-Ionenmenge hin erfolgt; aus dem Umschlag eines der Indikatoren schließt man auf die H-Ionenmenge. Höber hat eine elektrische Methode angewendet und auf Grund von Messungen des Potentials einer Wasserstoffelektrode gegen Blut den H-Ionengehalt berechnet.

Immerhin ist der H-Ionengehalt einigen Schwankungen unterworfen, so soll das venöse, kohlensäurereiche, Blut etwa doppelt soviel H-Ionen enthalten als das arterielle, auch bei Säuglingen soll der Gehalt größer sein als bei Erwachsenen. Luftverdünnung soll

gleichfalls zu einer Steigerung des Gehaltes führen. Wird der H-Ionengehalt zu groß, so wird Ammoniak, das aus dem Eiweißstoffwechsel stammt, zur Neutralisation der sauren Stoffe herangezogen; auch dadurch, daß die zirkulierenden Säuren Kohlensäure aus den Karbonaten des Blutes freimachen, wird der Säuerung entgegengearbeitet.

Wenn demnach auch normalerweise keine merkliche Ionenalkaleszenz durch vorhandene aktuelle OH-Ionen im Blute nachweisbar ist, so doch eine Titrationsalkaleszenz durch vorhandene potentielle OH-Ionen, denn es sind Stoffe im Blute enthalten, wie Eiweiß und Mononatriumkarbonat, welche Säure zu binden vermögen.

Um den Gehalt an dem so titrierbaren Alkali kennen zu lernen, fügt man gemessene Mengen dünner Weinsäure unter Benutzung von Lackmoidpapier bis zum Farbenumschlag zu.

Menschliches Blut, und zwar 100 ccm, zeigt unter diesen Umständen eine Alkaleszenz entsprechend 0,2 bis 0,3 g Natriumhydroxyd, bei lackfarbenem Blut ist der Alkaleszenzgrad größer, entsprechend 0,6 g. Diese Alkaleszenz nimmt bei Blutkrankheiten (Anämien), bei Zuckerkrankheit (Diabetes mellitus), bei Zirkulation größerer Mengen von Harnbestandteilen (Urämie) und im Fieber ab.

Von Bedeutung ist noch die molekulare Konzentration und der damit zusammenhängende osmotische Druck des Blutes. Beide Werte sind im wesentlichen von dem Gehalt des Blutes an anorganischen Salzen abhängig. Zwar sind dem Gewichte nach relativ viel Eiweißkörper im Blute vorhanden, aber bei der außerordentlichen Größe der Eiweißmoleküle ist die molekulare Konzentration des Eiweißes im Blute doch nur gering.

Der Wert der molekularen Konzentration ergibt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung des Blutes, welche 0,56° C im Mittel beträgt und mit den bekannten physikalisch-chemischen Methoden der Kryoskopie bestimmt wird. Da 1 Mol irgendeines Stoffes, in 1 Liter Wasser gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,85° bedingt, so kann es sich bei der Gefrierpunktserniedrigung ($\varDelta$) des Blutes von $\varDelta = 0{,}56^\circ$ nur um einen Molgehalt von $\frac{0{,}56}{1{,}85} = 0{,}3$ handeln. Da ferner bei dem Molgehalt 1 und bei 0° ein osmotischer Druck von 22,4 Atmosphären erzeugt wird, so muß der Druck bei dem Molgehalt 0,3 des Blutes und bei 37,5° C $22{,}4\ (1 + \frac{1}{273} \cdot 37{,}5) \cdot 0{,}3 = 7{,}7$ Atmosphären groß sein, worin $\frac{1}{273}$ den Temperaturkoeffizienten bedeutet.

Diese Werte sind beim Menschen und den höheren Tieren nur sehr geringen Schwankungen unterworfen, ein weiterer Beweis dafür, wie zäh an der Konstanz der Zusammensetzung des Blutes festgehalten wird. Nur bei Kohlensäureüberladung des Blutes soll $\varDelta$ größer werden, weniger wegen der Anwesenheit der Kohlensäure an sich, als wegen ihrer Einwirkung auf die Alkaliverbindungen des Bluteiweißes. Während der Schwangerschaft soll $\varDelta$ etwas abnehmen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß $\varDelta$ bei verschiedenen Säugetieren nur wenig verschieden von dem $\varDelta$ des Menschen ist, daß also annähernd „Homoiosmie“ besteht. Auch bei den übrigen Wirbeltieren weicht dieser Wert wenig von dem angegebenen ab, nur bei den im Meere lebenden Selachiern und bei gleichfalls marinen Wirbellosen beträgt $\varDelta$ etwa 2,3° und stimmt damit mit dem $\varDelta$ des Meerwassers überein. Je höher aber der im Meere lebende Organismus steht, um so mehr macht er sich von dem $\varDelta$ des Meerwassers frei und nähert sein $\varDelta$ dem der höher entwickelten Tiere.

Für die Beurteilung des Blutes vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus ist noch wichtig zu wissen, wieweit die im Blute enthaltenen, die molekulare Konzentration und den osmotischen Druck bedingenden, chemischen Stoffe in ihre Ionen dissoziiert sind, was durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit zu ermitteln ist, denn nur die dissoziierten Moleküle (die Elektrolyte) leiten den elektrischen Strom.

Die Leitfähigkeit kann als reziproker Wert des Widerstandes aufgefaßt werden, dann ist zur Ermittelung derselben eine Widerstandsmessung, am besten mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke, erforderlich. Bei dieser Messung darf der konstante Strom nicht zur Anwendung kommen, weil er störende Polarisation in der zu messenden Flüssigkeit veranlaßt. Es muß daher nach Kohlrausch Wechselstrom der Brücke zugeführt und als Nullinstrument ein auf Wechselströme reagierendes Instrument, ein Telephon, benutzt werden.

Die spezifische Leitfähigkeit λ, ausgedrückt in reziproken Ohm, wurde für Hundeblut bei 18° C zu $\lambda = 36{,}9 \cdot 10^{-4}$ bestimmt, wobei Aenderungen der Temperatur diesen Wert um 2,2% pro Grad beeinflussen. Diese Leitfähigkeit wird fast nur durch die anorganischen Salze, hauptsächlich Kochsalz und Karbonate, bestritten und wäre etwa dreimal so groß, wenn nicht die im Blute enthaltenen Nichtleiter (Blutkörperchen, Kolloide) den Wert so stark herabdrücken würden. Unter Ausschluß dieser störenden Momente läßt sich berechnen, daß die in der Blutflüssigkeit nachweisbare Dissoziation der Elektrolyte zu der überhaupt möglichen sich wie 0,65 bis 0,82 zu 1 verhält, eine vollständige Dissoziation ist also nicht eingetreten.

Nicht weniger konstant als die molekulare

Konzentration und der osmotische Druck ist die Leitfähigkeit des Blutes auch unter verschiedenen Umständen.

Nach Besprechung der Beschaffenheit des Gesamtblutes müssen noch einige Angaben über die Menge des Gesamtblutes gemacht werden.

Im Anschluß an ältere Bestimmungen von Welcker kann man zur Ermittelung der Blutmenge so vorgehen, daß man dem zu untersuchenden Tiere etwas Blut, es seien b g, entzieht. Dann läßt man das Tier verbluten, sammelt alles austretende Blut auf, spült das Gefäßsystem mit gemessenen Mengen Wasser aus, zerhackt dann das Tier nach Beseitigung der Galle, des Darminhaltes und des Harns und laugt schließlich den Körperbrei mit Wasser von bekannter Menge aus. Darauf vereinigt man alle Lösungen und erhält so ein verdünntes Blut, das in einem Glaströgchen bei 1 cm Schichtendicke eine bestimmte Farbstärke aufweist. Es betrage die gesamte Menge des verwendeten und wiedergewonnenen Wassers w_1 g.

Jetzt fügt man zu den zuerst entzogenen b g Blut so lange gemessene Mengen Wassers w_2 hinzu, bis bei 1 cm Schichtendicke dieselbe Farbstärke zu beobachten ist wie bei dem aus dem ganzen Körper gewonnenen verdünnten Blut.

Angenommen, es betrage die gesamte Blutmenge x, die nach der Entnahme von b g Blut im Körper zurückgebliebene Blutmenge y; dann berechnet sich die letztere nach der Beziehung

$$\frac{y}{w_1} = \frac{b}{w_2} \text{ zu } y = \frac{bw_1}{w_2}$$

und daher die Gesamtmenge zu

$$x = b + y = b + \frac{bw_1}{w_2} = b\left(1 + \frac{w_1}{w_2}\right)$$

Es ist klar, daß bei dieser Art der Bestimmung nicht nur das zirkulierende, sondern auch das in den blutbereitenden Organen deponierte Blut mitbestimmt wird. Dazu kommt noch, daß auch die Muskeln außerhalb ihrer Blutgefäße Blutfarbstoff enthalten, wodurch der Wert der Blutmenge höher ausfallen muß, als er es in Wirklichkeit ist.

Derartige Bestimmungen, auch an Hingerichteten vorgenommen, ergaben für den Menschen eine Gesamtblutmenge von 6,8 bis 8,1% oder im Mittel $^1/_{13}$ des Körpergewichts, also bei 65 kg gerade 5 kg Blut. Bei den verschiedenen Wirbeltierklassen fand Welcker im Mittel folgende Werte: bei Fischen $^1/_{49}$, bei Amphibien $^1/_{21}$, bei Reptilien $^1/_{17}$, bei Vögeln $^1/_{12}$ und bei Säugetieren $^1/_{15}$ des Körpergewichts Blut. Es würden also die Vögel die relativ blutreichsten Geschöpfe sein. Da sich ein Parallelismus zwischen Blutmenge und Oxydationsgröße im Körper zeigt, die Vögel aber, wie (S. 48) erwähnt, die höchste Körpertemperatur aufweisen, so ist diese Konstatierung nicht ohne Interesse.

Bei neueren Blutmengenbestimmungen an Tieren ersetzt man das aus einem Gefäße austretende Blut allmählich durch eine Flüssigkeit, welche die Tätigkeit des Herzens unterhält; eine solche Flüssigkeit haben Ringer und Locke angegeben, sie besteht aus den Blutsalzen und zwar aus 0,7 bis 0,9% Kochsalz, 0,01 bis 0,02% Chlorkalium, 0,01 bis 0,02% doppeltkohlensaurem Natrium, 0,02% Chlorkalzium und aus ernährendem Material, 0,1% Traubenzucker, alles in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf Körpertemperatur erwärmt und mit Sauerstoff gesättigt. Man bedient sich so der natürlichen Pumpe des Herzens zum Ausspülen des Blutes.

Um auch am lebenden Menschen und unverletzten Tiere solche Bestimmungen vornehmen zu können, führt man ganz allgemein in das Blut eine bekannte Menge Sg eines Stoffes ein, der als solcher möglichst lange im Blutgefäßsystem verweilt. Nach eingetretener Mischung entzieht man etwas Blut, es seien bg, und bestimmt darin die Menge des eingeführten Stoffes, sie betrage s g; dann ist die Gesamtblutmenge $\frac{b \cdot S}{s}$. Als solcher Stoff hat sich Kohlenoxyd, falls es in nicht zu großer Menge eingeführt wird, als brauchbar erwiesen, da dieser Stoff fest an den roten Blutfarbstoff gekettet wird.

Derartige Bestimmungen am Menschen, bei denen das deponierte Blut und der Farbstoff der Muskeln unberücksichtigt bleibt, ergaben nur 5% oder $^1/_{20}$ des Körpergewichts Blut, bei 65 kg also nur 3,3 kg Blut. Die relative Blutmenge ist vermehrt bei eiweißreicher Nahrung und unter dem Einflusse des Höhenklimas, sie ist vermindert bei ungenügender Ernährung und bei Eisenmangel, bei Gegenwart von Eingeweidewürmern, bei vielen Infektionskrankheiten und bei malignen Tumoren, bei chemischen Intoxikationen, besonders bei der Bleivergiftung, und nach Blutverlusten. Der Zustand von Blutreichtum wird mit Plethora vera bezeichnet, bei Blutarmut spricht man von Oligämie oder übertrieben Anämie.

Was noch die Verteilung des Blutes im Körper anlangt, so fand Ranke ein Viertel der Gesamtmenge im Herzen und in den großen Gefäßen, ein weiteres Viertel in der Leber, ein drittes in den ruhenden Muskeln und ein viertes in allen übrigen Organen. Das tätige Organ ist stets blutreicher (Hyperämie) als das untätige (Ischämie), und zwar auf Kosten des letzteren.

3. Die wesentlichen Bestandteile des Blutes und ihre Eigenschaften. Die Hauptbestandteile des Blutes sind die körperlichen Elemente, wie rote Blutkörperchen, weiße Blutkörperchen und Blutplättchen einerseits, und die Blutflüssigkeit andererseits.

Man kann diese Hauptbestandteile dadurch voneinander trennen, daß man die Blutgerinnung verhindert und das Blut in hohen Glaszylindern an einem kühlen Orte stehen läßt. Da die körperlichen Elemente spezifisch schwerer als die Blutflüssigkeit sind, so senken sie sich und trennen sich so von der Flüssigkeit. Bei dieser Trennung geht auch noch eine Scheidung der körperlichen Elemente voneinander vor sich,

indem die roten Blutkörperchen, als die schwersten, sich am raschesten und tiefsten senken, die weißen in mittlere Höhen, während sich die Blutplättchen, als die leichtesten Elemente, darüber ansammeln. Man kann diesen Vorgang noch dadurch beträchtlich beschleunigen, daß man ungerinnbar gemachtes Blut zentrifugiert.

Auch in ganz kleinen Mengen Blut läßt sich diese Trennung durchführen, wenn man das Blut nach Hedin in graduierte Kapillaren (Hämatokriten) aufnimmt, an einem Ende verschließt und zentrifugiert; dabei muß man die Gerinnung verhindern oder bei solch hoher Tourenzahl (über 5000 Umdrehungen pro Minute) zentrifugieren, daß die Trennung erfolgt ist, bevor die Gerinnung beginnt.

Man findet so im menschlichen Blute 40 bis 50% körperliche Bestandteile und 50 bis 60% Blutflüssigkeit. Die Menge der körperlichen Bestandteile ist hauptsächlich von dem Gehalte an roten Blutkörperchen abhängig.

Sind die körperlichen Elemente gegenüber der Norm vermehrt, so spricht man von Polycythämie oder Hyperglobulie, im entgegengesetzten Falle von Oligocythämie oder Hypoglobulie, bei Flüssigkeitsreichtum von Hydrämie; bei Armut von Anhydrämie; der letztgenannte Zustand tritt z. B. bei Cholera ein.

3a) Die körperlichen Bestandteile. Von den körperlichen Bestandteilen des Blutes seien zunächst

α) Die roten Blutkörperchen (Erythrocyten) besprochen. Diese winzigen Gebilde, welche dem Blute die rote Farbe verleihen, aber nur in Masse rot, einzeln gelbgrün, aussehen, stellen beim Menschen bikonkave Scheiben von 0,008 mm = 8 μ Durchmesser und 2,5 μ größter Dicke dar (Fig. 1 Nr. 7). Die Größe wechselt bei ein und demselben Individuum etwas, abnorm kleine Körperchen nennt man Mikrocyten, abnorm große Megalocyten oder Gigantocyten. Bei manchen Blutkrankheiten können sehr wechselnde Formen im Blute auftreten, die dann Poikilocyten heißen.

Die Erythrocyten stammen von Zellen, den Erythroblasten (S. 69), ab, sind aber selbst keine Zellen mehr, da ihnen ein wichtiges Kriterium der Zelle, der Kern, fehlt.

Aehnlich in der Form, nur etwas verschieden in der Größe, sind die Erythrocyten der Säugetiere (Fig. 1), die kleinsten, vom Moschustier (Nr. 10), haben einen Durchmesser von 2,5 μ, die größten, vom Elefanten, einen solchen von 9,4 μ. Nur eine Gruppe der Säugetiere, die Tylopoden, zu denen das Kamel und Lama gehört, besitzt merkwürdigerweise elliptische und bikonvexe rote Blutkörperchen, gleichfalls aber ohne Kern (Nr. 6). Alle übrigen Wirbeltiere haben elliptische, bikonvexe, kernhaltige und viel größere rote Blutkörperchen (Nr. 1 bis 5), bei einem Lurche, Amphiuma, sollen die Durchmesser der Ellipse sogar 77 und 47 μ betragen.

Alle diese Erythrocyten sind biegsame elastische, Gebilde, welche außerhalb der Gefäße leicht ihre Gestalt ändern und dann

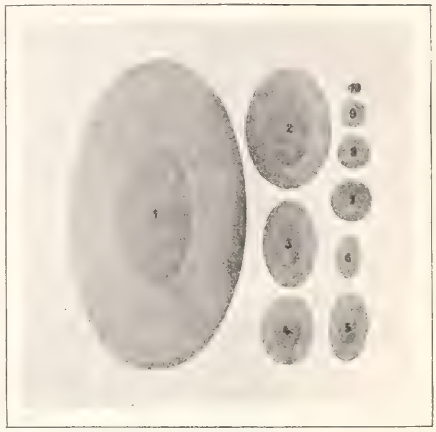


Fig. 1. Photographie der Welckerschen Blutkörperchen-Modelle, die Blutkörperchen 1500:1 darstellend. Die Zahlen hinter den Namen geben die wirkliche Größe der Körperchen an.

1 =	Proteus	58 : 35 μ
2 =	Frosch	22,3 : 15,7 μ
3 =	Eidechse	15,79 : 9,9 μ
4 =	Schleie	12,8 : 10,2 μ
5 =	Buchfink	12,4 : 7,5 μ
6 =	Lama	8 : 4 μ
7 =	Mensch	7,2 : 7,8 μ
8 =	Siebenschläfer	6,2 μ
9 =	Ziege	5,4 μ
10 =	Moschustier	2,5 μ

Nach Sobotta.

glockenförmig oder auch wie mit feinen Stacheln besetzt (stechapfelförmig) aussehen können; sie besitzen ferner eine gewisse Klebrigkeit und haben die Neigung, sich in Geldrollenform zusammenzulegen.

Zur Konservierung dieser empfindlichen Gebilde eignet sich recht gut Hayemsche Lösung, welche aus 5 g Glaubersalz, 1 g Kochsalz, 0,5 g Sublimat und 200 g destilliertem Wasser besteht.

Sollen die roten Blutkörperchen genauer histologisch untersucht werden, so breitet man Blut in ganz dünner Schichte auf einen Objektträger aus, läßt lufttrocken werden, fixiert durch Hitze oder mit Alkohol und färbt mit einem Eosin-Methylenblaugemisch. Zur mikroskopischen Untersuchung muß ein Immersionssystem verwendet werden.

Die genauere Untersuchung ergibt, daß das rote Blutkörperchen im wesentlichen aus einer Hülle samt Gerütswerk, dem sogenannten Stroma, besteht und daß in die Lücken desselben der rote Blutfarbstoff, das Hämoglobin, eingelagert ist.

Die Hülle samt Gerüstwerk ist zu $^2/_3$ aus Eiweiß, zu $^1/_3$ aus fettähnlichen

Stoffen, sogenannten Lipoiden, wie Cholesterinen ($C_{27}H_{43}.OH$) und Lezithinen (Stearinsäurelezithin $C_{44}H_{90}O_9NP$), aufgebaut. Durch die Hülle hindurch können bestimmte Stoffe aus der Blutflüssigkeit in die Blutkörperchen einwandern und umgekehrt auswandern, aber nur bestimmte Stoffe, nicht alle, die Hülle ist nur halbdurchlässig, semipermeabel, wie man es etwas ungenau ausdrückt. So können z. B. von den in der Blutflüssigkeit enthaltenen Salzen die undissoziierten Moleküle nicht durchtreten, sondern nur ihre dissoziierten Ionen, von diesen aber auch nur die elektronegativen Anionen wie Cl^-, CO_3^{--}, SO_4^{--}, während die Hülle für die elektropositiven Kationen, wie Na^+, K^+, undurchgängig ist. Unter dem Einfluß von Kohlensäure wandern besonders Cl-Ionen in die Blutkörperchen hinein, CO_3-Ionen heraus, was eine alkalische Reaktion der umgebenden Flüssigkeit im Gefolge hat; auf Durchleiten von Sauerstoff hin kann der ursprüngliche Zustand nach entsprechender Verschiebung der Ionen wieder hergestellt werden, der Vorgang ist also reversibel.

Wegen dieser Bevorzugung bestimmter Ionen nimmt das Blutkörperchen unter Umständen eine elektrische Ladung an, was sich auch darin äußert, daß es sich im elektrischen Strome in bestimmter Weise nach den Elektroden hin orientiert.

Die halbdurchlässige Membran bedingt es auch, daß sich im gegebenen Falle die Erscheinungen des osmotischen Druckes geltend machen. Bringt man rote Blutkörperchen in Wasser, so haben die in den Körperchen eingeschlossenen Moleküle das Bestreben, sich über das ganze Wasser auszubreiten, ähnlich wie Gase, welche den ihnen angebotenen Raum ganz zu erfüllen suchen. Diesem Bestreben setzt aber die halbdurchlässige Hülle ein Hindernis entgegen, es äußert sich daher die Ausbreitungstendenz der Moleküle durch Druck auf die Wand. Unter dem Einflusse dieses Druckes nehmen die Körperchen, unterstützt durch einwanderndes Wasser, immer mehr Kugelgestalt an und platzen schließlich. Bei Blutkörperchen dagegen, welche sich in einer stärker molekularen Lösung befinden, als ihrem Inhalt entspricht, also z. B. in konzentrierter Kochsalzlösung, wirkt der Druck in umgekehrter Richtung, von den überwiegenden Kochsalzmolekülen her, welche die Tendenz haben, in die Blutkörperchen einzudringen. Da aber die Wand für Neutralsalze nicht durchlässig ist, so werden die Blutkörperchen zusammengedrückt, sie schrumpfen, indem zugleich Wasser aus den Körperchen in die Salzlösung übertritt. Das Wasser ist daher hypotonisch, die konzentrierte Kochsalzlösung hypertonisch.

In der Blutflüssigkeit dagegen und in einer 0,9 proz. Kochsalzlösung behalten die Blutkörperchen ihre normale Gestalt bei, weil der von innen und von außen her auf die Hülle wirkende Druck gleich groß ist, diese Lösungen sind daher isotonisch; man nennt die isotonische 0,9 proz. Lösung auch physiologische Kochsalzlösung. Eine solche Kochsalzlösung weist also denselben osmotischen Druck von 7,7 Atmosphären, wie Blut auf, sie ist aber keine 0,3 molare Lösung, wie man dem früher Gesagten entsprechend (S. 50) erwarten sollte, eine solche müßte vielmehr 58,5 . 0,3 = 17,6 g Kochsalz in 1 Liter Wasser enthalten oder 1,8 prozentig sein, wobei 58,5 das Molekulargewicht des Kochsalzes bedeutet. Daß die physiologische Kochsalzlösung nur 0,15 molar oder 0,9 proz. ist, rührt daher, daß die Kochsalzmoleküle in dieser Lösung in ihre beiden, mit Elektrizität beladenen, Ionen Na^+ und Cl^- aufgespalten sind (elektrolytische Dissoziation), die wie selbständige Moleküle wirken, so daß die Lösung, um isoosmotisch zu sein, nicht 1,8 prozentig, sondern nur halb so stark, 0,9 prozentig, zu sein braucht.

Man kann die Reaktionsfähigkeit der roten Blutkörperchen dem osmotischen Druck gegenüber dazu benutzen, um mit dem Blut isotonische Salzlösungen herzustellen, man braucht nur diejenige Konzentration aufzusuchen, bei welcher die Blutkörperchen ihr Volumen nicht ändern, was mit Hilfe des erwähnten Hämatokriten (S. 52) zu ermitteln ist. In dieser Weise wird man finden, daß eine 1,5 proz. Bromnatrium- und eine 2,2 proz. Jodnatriumlösung isotonisch mit einer 0,9 proz. Kochsalzlösung ist; eine Rohrzuckerlösung muß schon 10,3% des Zuckers enthalten, um isotonisch zu sein.

Da die molekulare Konzentration im Blute der verschiedenen Tiere etwas verschieden ist, so muß auch die für das betreffende Blut physiologische Kochsalzlösung verschieden sein, für das menschliche Blut muß sie, wie erwähnt, 0,9 proz., für Froschblut braucht sie nur 0,6 proz. zu sein.

Für eine andere Reihe von Stoffen ist die Hülle der roten Blutkörperchen nicht nur halbdurchlässig sondern sogar ganzdurchlässig, wie zuerst Gryns gefunden hat; es sind das Stoffe wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Aether, Ester, Amide, wie Harnstoff, und viele andere Stoffe. Später hat Meyer und Overton darauf hingewiesen, daß alle diese Stoffe lipoidlöslich sind und daß sie gerade deshalb leicht durch lipoidhaltige Membranen, wie sie die roten Blutkörperchen aufweisen, durchdringen; die Autoren haben den Satz aufgestellt, daß die Permeabilität für einen Stoff um so größer ist, je größer sein Teilungskoeffizient Lipoidsubstanz zu Wasser ist. Unter Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln wird nach Nernst das konstante Verhältnis der räumlichen Konzentrationen verstanden, mit wel-

chen jener Stoff in diesen beiden Lösungsmitteln (im gegebenen Falle Lipoidsubstanz und Plasma) nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes unabhängig von den angewandten Mengen des Stoffes vorhanden ist. Da also für solche lipoidlöslichen Stoffe die Membran kein Hindernis darstellt, so dringen sie so lange in die Blutkörperchen ein, bis ihre Konzentration innen und außen gleich groß ist. Auf die osmotischen Erscheinungen haben diese Stoffe keinen Einfluß, so lösen sich z. B. die roten Blutkörperchen in einer 0,3 molaren Harnstofflösung auf, als ob sie sich in reinem Wasser befänden.

Manche dieser Stoffe können aber insofern den roten Blutkörperchen gefährlich werden, als sie sich nicht nur in den Lipoiden der Hülle lösen, sondern auch die Lipoide sich in ihnen lösen, wodurch die Hülle geschädigt wird und ihren Inhalt austreten läßt, was man mit Hämolyse bezeichnet. Außer diesen lipoidlösenden Stoffen wirken noch Säuren und Laugen, von den Körperbestandteilen Galle, ferner artfremdes Blut, tierische Gifte, wie Schlangen- und Krötengift, und die in den Pflanzen vorkommenden Stoffe, wie Saponinsubstanzen und das Gift der Speisemorchel (Helvella esculenta), die Helvellasäure, stark hämolytisch. Schließlich kann auch durch physikalische Einwirkungen, wie durch den erwähnten osmotischen Druck, durch Zerreiben der Blutkörperchen mit Sand, durch Wärme, Gefrierenlassen und Wiederauftauen, durch elektrische Entladungen die Hülle zerstört und der Inhalt freigemacht werden.

Die Resistenz der roten Blutkörperchen gegen diese Einwirkungen ist bei den verschiedenen Blutarten recht verschieden. So kann man im Meerschweinchenblut die roten Blutkörperchen durch Zusatz von Wasser oder Äther, durch Einwirken von Wärme und Kälte, leicht auflösen und das Blut lackfarben machen, während dies bei Menschenblut unter denselben Umständen viel schwerer gelingt. Bei vielen Blutkrankheiten, besonders bei der perniziösen Anämie, ist die Resistenz der Blutkörperchen besonders gering.

Haben die Blutkörperchen ihren Inhalt an das Blut abgegeben, so wird dieses lackfarben, man spricht dann von Hämoglobinämie. Die Hüllen der Blutkörperchen, selbst farblos, erscheinen dann wie Schatten im Blute; man kann diese durch Zusatz von Methylviolett färben und dadurch stärker hervorheben.

Noch bedeutsamer als die Hülle ist der Inhalt der roten Blutkörperchen, der zum größten Teile aus dem roten Blutfarbstoffe, dem Hämoglobin, besteht, sind doch 30 bis 45% der feuchten und 96% der trockenen Körperchen Hämoglobin.

Es ist nicht schwer, diesen besonderen Stoff in dem besonderen Safte in ziemlich reinem Zustande zu gewinnen, weil er, wenigstens bei manchen Tieren, leicht kristallisiert.

Das allgemeine Verfahren dabei ist folgendes. Man zentrifugiert die roten Blutkörperchen ab, wäscht sie mit physiologischer Kochsalzlösung, stellt eine möglichst konzentrierte Lösung in destilliertem Wasser her, beseitigt die Blutkörperchenreste durch Schütteln mit Aether, kühlt die Hämoglobinverbindung stark ab und setzt unter Umständen noch wasserentziehende Mittel, wie Alkohol, zu. Aus Pferdeblut kann man auf diese Art in kurzer Zeit pfundweise Hämoglobinkristalle erhalten.

Zur Darstellung im kleinen bringt man einen Tropfen Rattenblut auf einen Objektträger, setzt so viel destilliertes Wasser zu, daß das Blut gerade lackfarben wird, läßt verdunsten, bis am Rande des verdünnten Blutes ein Eintrocknungsring entsteht und deckt dann mit einem Deckglas zu. Besonders am Eintrocknungsring schießen reichlich prismatische Kristalle an. Außerordentlich schöne und länger haltbare Kristalle kann man erzielen, wenn man aus natürlichem Kanadabalsam einen kleinen Krater bildet, ein Tröpfchen Meerschweinchenblut hineinbringt, wartet, bis der Balsam sich über dem Blute zusammengezogen hat und dann ein Deckglas auflegt. Nach einigen Stunden beginnt die Kristallisation, am nächsten Tage sind große prächtige Kristalle, scheinbare Tetraeder oder davon ableitbare Formen, vorhanden.

Das Hämoglobin (abgekürzt Hb) kristallisiert im rhombischen System, meist in Form von Prismen und prismatischen Nadeln (Fig. 3 und 2); die scheinbaren Tetraeder des Meerschweinchen-Hb (Fig. 4)



Fig. 2. Kristalle von Menschenhämoglobin. Nach Frieboes.

sind in Wahrheit rhombische Sphenoide. Nur eine Ausnahme von dieser Regel hat man bis jetzt konstatieren können, die sechseckigen Platten des Eichhörnchen-Hb (Fig. 3)

sollen dem hexagonalen System angehören. Die Kristallform kann auch bei ein und derselben Hb-Art unter offenbar unmerklich wechselnden äußeren Bedingungen etwas verschieden sein. Alle Kristalle sind doppelbrechend und mehr oder weniger pleochroitisch.

Die Analyse des kristallisierten Hb hat ergeben, daß es außer Kristallwasser von chemischen Bausteinen 54,6% Kohlen-

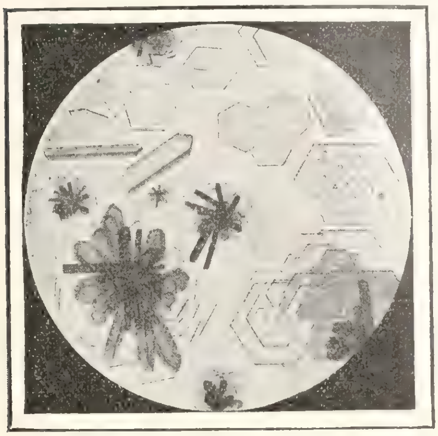


Fig. 3. Kristalle von Eichhörnchenhämoglobin. Nach Funke.

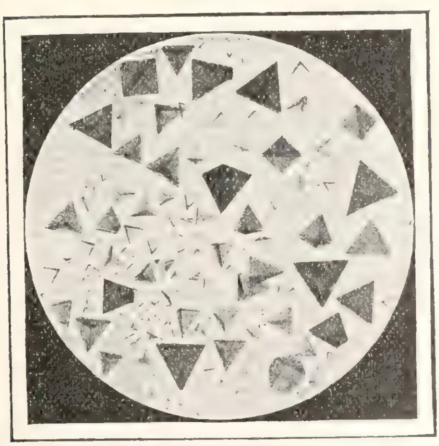


Fig. 4. Kristalle von Meerschweinchenhämoglobin. Nach Funke.

stoff, 7,2% Wasserstoff, 20,9% Sauerstoff, 16,4% Stickstoff, 0,6% Schwefel und 0,3% Eisen enthält. Unter der Annahme, daß in 1 Molekül Hb zum mindesten 1 Atom Eisen vom Atomgewicht 55,85 vorhanden ist, und daß auf 100 g Hb genauer 0,336% Eisen kommt, berechnet sich das Molekulargewicht M des Hb nach der Beziehung

$$\frac{M}{55{,}85} = \frac{100}{0{,}336} \text{ zu } M = 16622.$$

Daß das Molekül in der Tat von dieser Größenordnung ist, haben Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe des osmotischen Druckes, welche von Hüfner und Ganßer durchgeführt wurden, ergeben. Als vorläufige Formel kann die von Jaquet angegebene gelten, nach welcher Hunde-Hb $C_{758}H_{1203}O_{218}N_{195}S_3Fe$ zu schreiben wäre, es liegt also ein Riesenmolekül vom Molekulargewichte 16669 vor. Die Chemie kennt zurzeit keinen Stoff, der komplizierter wäre.

Seiner chemischen Natur nach ist Hb ein Proteid, als solches besteht es aus einem Protein (einem Eiweißkörper), dem Globin, und einer mit diesem verbundenen (prosthetischen) Gruppe, dem Hämochromogen, einem eisenhaltigen Farbstoffe; letztere Gruppe ist es, welche dem Hb die Farbe verleiht. Als Proteid gibt Hb, freilich unter Zersetzung, die gewöhnlichen Eiweißreaktionen, ist löslich in Wasser, noch besser in schwachen Alkalien, unlöslich in Alkohol oder Aether oder Chloroform. Mit dem Alkali bildet das Hb, wahrscheinlich eine schwache Säure, Salze.

Das Hb der verschiedenen Tiere stimmt nicht völlig überein, was sich auch durch verschiedene Kristallform, Löslichkeit und Resistenz chemischen Angriffen gegenüber äußert, aber diese Verschiedenheit ist nicht durch die Farbstoffgruppe bedingt, welche bei allen Tieren dieselbe ist, sondern durch die andere Komponente, den Eiweißkörper, was bei der Spezifität der Eiweißkörper einer Tierart begreiflich erscheint. Diese Spezifität beeinflußt aber die Art der im Globin enthaltenen Atome gar nicht, auch nicht wesentlich ihre Zahl, wohl aber wahrscheinlich ihre Gruppierung.

Eine physiologisch sehr wichtige Eigenschaft des Hb ist sein Gasbindungsvermögen, vor allem für Sauerstoff. Nach den Untersuchungen Hüfners bindet 1 Molekül Hb bei mittlerer Temperatur und Luftdruck ein Molekül Sauerstoff, das sind 2 Atome, oder 1 g Hb 1,34 ccm O_2, reduziert auf 0° C und 760 mm Quecksilberdruck. Diese Sauerstoffverbindung, das Oxyhämoglobin ($Hb\text{-}O_2$), mit dem Sitz des Sauerstoffs wahrscheinlich an dem zur Farbstoffgruppe gehörigen Eisenatom, ist eine lockere Verbindung, mit abnehmendem Sauerstoffdruck tritt immer mehr Dissoziation ein und schließlich löst sich der Sauerstoff ganz vom Hb los. Die folgende Kurve (Fig. 5) zeigt die Abhängigkeit des Sauerstoffbindungsvermögens vom Sauerstoffdrucke. Gerade diese Eigenschaft des $Hb\text{-}O_2$ ist aber wichtig für den Lebensprozeß, das Hb ist ein respiratorischer Farbstoff, der in den Lungen sich mit O_2 beladen, an die Körperzellen aber wieder O_2 abgeben soll, im wesentlichen soll es dabei nur Wagen, nicht Konsument

sein. Warum sich freilich der Körper dazu eines so komplizierten Wagens bedient, ist eine ungelöste Frage.

In Form des $Hb\text{-}O_2$ liegt das Hb vor, wenn es mit Luft oder mit Sauerstoff allein in Berührung kommt, was man nach den beschriebenen Methoden kristallinisch darstellt, ist gewöhnlich $Hb\text{-}O_2$. In Wasser oder noch besser in 0,1prozentiger Sodalösung gelöst, zeigt $Hb\text{-}O_2$ eine schöne rote Farbe mit einem Stich ins Gelbliche.

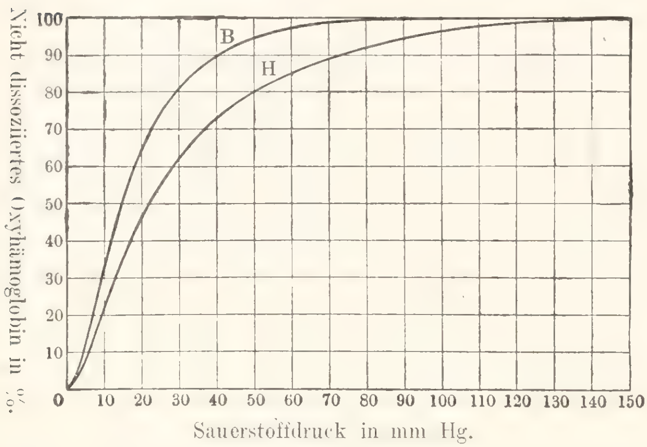


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Dissoziation des im Blute befindlichen Oxyhämoglobins (B) und des rein dargestellten Oxyhämoglobins (H, 6 prozentige Lösung) vom Sauerstoffdruck bei 38° C nach Bohr.

Das rein dargestellte $Hb\text{-}O_2$ ist in feuchtem oder trockenem Zustande nur beschränkt haltbar, nach einigen Tagen nimmt es eine mehr bräunliche Farbe an, es entsteht das sogenannte Methämoglobin (Met-Hb) von stärker saurem Charakter. Rasch kann man eine $Hb\text{-}O_2$-Lösung in eine Met-Hb-Lösung verwandeln, wenn man eine Spur Ferricyankalium zusetzt. Auch viele andere chemische Stoffe wirken als Met-Hb-bildner. Ueber die chemische Natur des Met-Hb, das sich gleichfalls kristallinisch in prismatischen Nadeln oder sechseckigen Platten darstellen läßt, ist noch wenig Sicheres bekannt, es ist aber jedenfalls für die Sauerstoffübertragung untauglich.

Leitet man Kohlenoxyd (CO) oder Leuchtgas, das etwa 10% Kohlenoxyd enthält, in Blut oder $Hb\text{-}O_2$-Lösung ein, so wird der bewegliche Sauerstoff des $Hb\text{-}O_2$ von dem CO verdrängt, worauf sich dieses an die Stelle des O_2 setzt, es entsteht Kohlenoxydhämoglobin (Hb-CO) von roter Farbe mit einem Stich ins Bläuliche. Die Affinität des Hb zu CO ist etwa 154mal größer als die zu O_2. Die größere Festigkeit der Verbindung äußert sich auch durch eine viel größere Resistenz chemischen Angriffen gegenüber. Ein Molekül Hb bindet gerade 1 Molekül CO oder 1 g Hb das gleiche Volumen CO wie O_2, also 1,34 ccm. Noch leichter als $Hb\text{-}O_2$ kann Hb-CO kristallinisch dargestellt werden, die Kristalle sind denen des $Hb\text{-}O_2$ sehr ähnlich.

Diese Verbindung kommt auch im Körper zustande, wenn Leuchtgas oder Ofengase eingeatmet werden. Allein auf dem Umstande, daß Hb eine größere Affinität zu CO als zu O_2 hat, beruht dann der Tod des Menschen, Hb-CO ist eben für die Sauerstoffübertragung unbrauchbar. Die Leichen der an Kohlenoxydvergiftung Gestorbenen sehen, der Farbe des Hb-CO wegen, eigentümlich rosigrot aus.

Außer den genannten Stoffen gehen auch noch Stickoxyd und Cyan Verbindungen mit Hb ein, es entsteht Stickoxydhämoglobin (Hb-NO) und Cyanhämoglobin (Hb-CN), die noch fester sind als die bisher beschriebenen. Auch Kohlensäure soll von Hb gebunden werden, aber nicht von der Farbstoffgruppe sondern von dem Eiweißkörper.

Die genannten Verbindungen können mehr oder weniger leicht wieder gelöst werden, wenn man sie mit reduzierenden Stoffen zusammenbringt, welche eine größere Affinität zu dem gebundenen Stoff haben als Hb, oder wenn man sie dem Vakuum aussetzt oder indifferente Gase durch ihre Lösungen hindurchleitet. Chemisch leicht reduzierbar ist $Hb\text{-}O_2$, sehr gut eignet sich hydroschwefligsaures Natrium zur Reduktion. Setzt man eine Spur dieses Salzes zu, so färbt sich die Lösung schön purpurrot, es ist reduziertes Hb entstanden, das auch der Kristallisation fähig ist. Diese Reduktion besorgen im Körper die Körperzellen, die blaurote Färbung des Gesichtes bei Sauerstoffmangel beruht auf Zirkulation größerer Mengen reduzierten Hb.

Die chemischen Reduktionsmittel versagen bei Met-Hb zum Teil, bei den anderen Verbindungen ganz, aber im Vakuum und beim Durchleiten indifferenter Gase trennen sich schließlich auch Hb-CO und Hb-NO, Met-Hb und Hb-CN dagegen nicht.

Läßt man schwache Säuren oder stärkere Laugen auf $Hb\text{-}O_2$ wirken oder erwärmt auf 64 bis 68,5°, so trennt sich die Farbstoffgruppe von dem Eiweißkörper und es ent-

stehen als Spaltungsprodukte Globin und Hämatin, letzteres ist sauerstoffhaltiges Hämochromogen. Globin geht dabei mit den zersetzenden Säuren oder Laugen Verbindungen ein.

Möglichst rein dargestelltes Globin besteht aus 55,0% C, 7,2% H, 20,5% O, 16,9% N und 0,4% S, das Eisen ist also bei der zweiten Komponente, dem Hämatin, geblieben. Als charakteristisch für Globin hebt Schulz hervor, daß es aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt, aber nicht im Ueberschusse von Ammoniak wieder gelöst wird.

Wichtiger ist die zweite Komponente, das Hämatin, von dem man aus Hb etwa 4% erhält; es ist ein bisher noch nicht kristallinisch sondern nur amorph dargestellter blauschwarzer Körper von sehr großer Resistenz, dem die Zusammensetzung $C_{34}H_{34}O_5N_4Fe$ (Molekulargewicht 634) zukommt. Hämatin ist in Wasser, Alkohol oder Aether unlöslich, wenig löslich in kochendem Eisessig und säurehaltigem Alkohol oder Aether als saures Hämatin von brauner Farbe, leicht löslich in Alkalien als alkalisches Hämatin mit braungrüner Farbe.

Eine sehr wichtige Verbindung der Farbstoffgruppe mit Chlor ist das leicht kristallisierende Hämin, $C_{34}H_{33}O_4N_4FeCl$, für eine Hydroxylgruppe des Hämatins ist ein Chloratom eingetreten.

Man kann Hämin in größerer Menge kristallinisch darstellen, wenn man in kochsalzhaltigen Eisessig Blut einträgt, einige Zeit kocht und noch heiß rasch filtriert, beim Abkühlen scheiden sich die Kristalle aus.

Die Darstellung der Kristalle im kleinen ist deshalb von großer Bedeutung, weil sie, besonders in forensischen Fällen, bei der großen Resistenz der Farbstoffgruppe zum Nachweis von Blut dienen können. Man verfährt so, daß man auf einem Objektträger zu einem Körnchen von trockenem Blut eine Spur Kochsalz zufügt und beides mit dem abgerundeten Ende eines Glasstabes zerreibt und mischt. Dann gibt man einen Tropfen Eisessig hinzu, bedeckt mit einem Deckglase, füllt vollends mit Eisessig unter dem Deckglase auf und erwärmt über einer kleinen Flamme, bis der Eisessig Blasen wirft. Darauf ersetzt man den verdunsteten Eisessig durch neuen und sucht unter dem Mikroskope bei starker Vergrößerung nach den Kriställchen.

Die von Teichmann entdeckten, einzeln braun, in Masse blauschwarz aussehenden, doppeltbrechenden rhombischen Kriställchen weisen Winkel von 60 und 120° auf und legen sich oft zu schiefen Kreuzen oder Sechsstrahlern zusammen (Fig. 6). Sogar aus Jahrhunderte altem Blute hat man noch Häminkristalle darstellen können, ein Beweis von der großen Resistenz der Farbstoffgruppe; aus ägyptischem Mumienmaterial gelang die Darstellung nicht mehr.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Hämins sind etwa dieselben wie die des Hämatins, von Hämin, das sich in chininhaltigem Alkohol oder Chloroform löst, geht man aus, wenn man Hämatin chemisch rein darstellen will.

Wird dem Hämatin in alkalischer Lösung durch reduzierende Stoffe der Sauerstoff entzogen — im Vakuum und beim Durchleiten indifferenter Gase gelingt die Entziehung nicht — so verwandelt sich die braungrüne Lösung in eine gelbrote, es entsteht reduziertes Hämatin, auch Hämochromogen genannt, das gleichfalls leicht kristallisiert.



Fig. 6. Häminkristalle.

Setzt man auf einem Objektträger zu 1 Tropfen Blut 1 Tropfen Pyridin und 1 Tropfen Schwefelammonium und bedeckt mit einem Deckglas, so bilden sich massenhaft Kristalle.

Die Kristalle des Hämochromogens sind rotgelbe, meist in Büscheln angeordnete, gerade gestreckte oder auch gebogene und



Fig. 7. Hämochromogenkristalle.

an den Enden gespaltene Nadeln (Fig. 7); auch diese, das Licht gleichfalls doppeltbrechenden Kristalle eignen sich zum Nachweise von Blut und Blutfarbstoff.

Wie Hb geht auch Hämochromogen mit O_2, CO, NO und CN Verbindungen ein, das Bindungsvermögen des Hb für diese Stoffe ist demnach durch die Farbstoffgruppe bedingt

Wird dem Hämatin durch konzentrierte Schwefelsäure das Eisen, das es zu 8,8% enthält, entzogen, so entsteht eine schöne rotgrünliche Lösung von Hämatoporphyrin, $C_{34}H_{38}O_6N_4$, das, kristallinisch dargestellt, dunkelblauviolett aussieht und Verwandtschaft zum Gallen- und merkwürdigerweise auch zum Blattfarbstoff, dem Chlorophyll, hat; die Hauptpigmente des Pflanzen- und Tierreichs stehen also einander chemisch nahe. Bei Einwirkung von Röntgenstrahlen und bei Sulfonalvergiftung entsteht Hämatoporphyrin im Körper und wird von der Niere im Harn ausgeschieden.

Als weitere wichtige Spaltungsprodukte, welche für die Aufklärung der Konstitution des Hämatins von Bedeutung sind, hat W. Küster die Hämatinsäuren, $C_8H_9NO_4$ und $C_8H_8O_5$, und M. Nencki und J. Zaleski das Hämopyrrol, $C_8H_{13}N$, gefunden.

Das Hb und seine Derivate haben, solange sie noch Eisen im Molekül enthalten, die peroxydasenähnliche Eigenschaft, Sauerstoff von ozonhaltigem Terpentinöl oder von Wasserstoffsuperoxyd aus auf andere Stoffe, wie die Guajakonsäure im Guajakharz, Benzidin und andere zu übertragen, wobei es im ersten Falle zur Blau-, im zweiten zur Grün- bis Blaufärbung kommt. Man kann so Spuren von Blut-

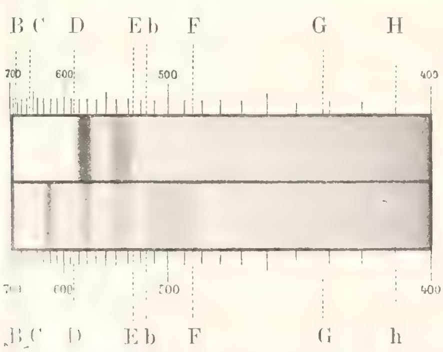


Fig. 8. Spektrum des Oxyhämoglobins und des neutralen Methämoglobins.

farbstoff nachweisen, 200000fach verdünntes Blut gibt noch positive Reaktion.

Das Hb und die meisten seiner Derivate zeigen sehr charakteristische Lichtabsorptionserscheinungen, welche mit Hilfe des Spektroskops, des Spektrographen und des Spektrophotometers beobachtet und zur qualitativen Bestimmung benutzt werden können. In Figur 8 bis 12 sind die Spektren des Hb-O_2 und vergleichsweise die des Met-Hb, des Hb-CO, des reduzierten Hb, des Hämochromogens und des sauren Hämatoporphyrins, wie sie sich dem Auge

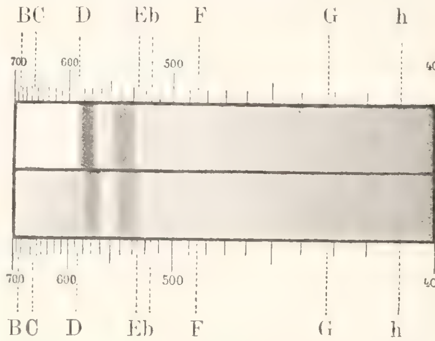


Fig. 9. Spektrum des Oxyhämoglobins und des Kohlenoxydhämoglobins.

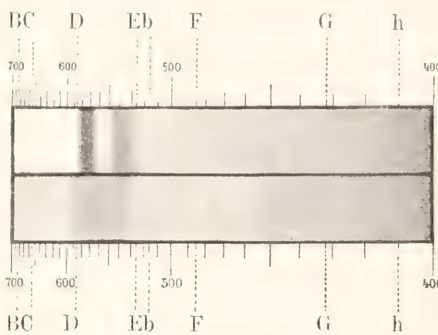


Fig. 10. Spektrum des Oxyhämoglobins und des reduzierten Hämoglobins.

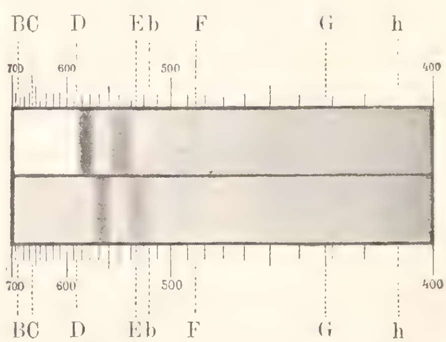


Fig. 11. Spektrum des Oxyhämoglobins und des Hämochromogens.

bei Benutzung eines Vergleichsspektroskops darbieten, abgebildet; alle Spektren sind bei gleicher Schichtendicke und bei gleicher

Konzentration der Farbstoffgruppe, entsprechend 100fach verdünntem menschlichem Blute, aufgenommen und mit einer Wellenlängenskala versehen.

Die meisten Spektren des Hb und seiner Derivate weisen charakteristische Absorptionsstreifen bei den Fraunhoferschen Linien D und E auf; noch stärker — da-

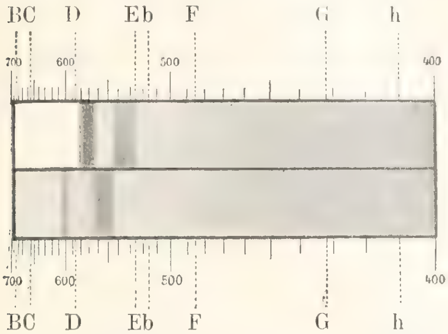


Fig. 12. Spektrum des Oxyhämoglobins und des sauren Hämatoporphyrins.

gegen weniger gut zu sehen und deshalb in den Figuren nicht berücksichtigt, aber photographisch leicht nachweisbar — ist die Absorption im violetten Teile des Spektrums zwischen G und H.

Auch mit Hilfe der Spektrophotometrie kann man die qualitative Bestimmung ermöglichen und zwar dadurch, daß man nach Hüfner die Extinktionskoeffizienten als Maß für die Lichtschwächung in zwei charakteristischen Teilen des Spektrums bestimmt und dann den Quotienten beider, das Extinktionsverhältnis, bildet. Sei der Extinktionskoeffizient für $Hb\text{-}O_2$ im Wellenlängengebiet 534 bis 542 $\mu\mu$, bezeichnet mit ε'_0, 1,213, im Wellenlängengebiet 557 bis 565 $\mu\mu$, bezeichnet mit ε_0, 0,768, so ist das Extinktionsverhältnis $\frac{\varepsilon'_0}{\varepsilon_0} = \frac{1,213}{0,768} = 1,58$ für $Hb\text{-}O_2$ charakteristisch, bei den anderen Hb-Derivaten, in denselben Spektralregionen untersucht, mehr oder weniger verschieden.

Das Blut aller Wirbeltiere enthält Hämoglobin, mit Ausnahme des niedersten, des Amphioxus lanceolatus. Auch bei den Wirbellosen, von den Echinodermen an, kommt es vielfach vor, so z. B. beim Regenwurm, dessen Hb aber in der Körperflüssigkeit gelöst ist. Hämatoporphyrin hat man auch bei Würmern beobachtet. An Stelle des Hb findet sich bei den Mollusken und Krustaceen ein kupferhaltiger Farbstoff vor, das Hämocyanin, das mit Sauerstoff verbunden blau, ohne Sauerstoff farblos aussieht. Bei anderen Mollusken übernimmt ein farbloses manganhaltiges Globulin die Rolle des Hb. Bei den übrigen Wirbellosen kommen außer roten und blauen auch noch gelbe und grüne respiratorische Farbstoffe vor.

Zur quantitativen Bestimmung des Hb bedient man sich gewöhnlich der kolorimetrischen Methoden, wobei man zur Farbengleichung am besten haltbare Hb-Derivate benutzt; man hat dann vor der Bestimmung das $Hb\text{-}O_2$ in das betreffende Derivat ohne Aenderung der Konzentration der Farbstoffgruppe überzuführen. Noch geeigneter ist die spektrophotometrische Methode, welche zugleich eine qualitative und quantitative Bestimmung erlaubt.

Die quantitative spektrophotometrische Bestimmung ist nach K. Vierordt dadurch ermöglicht, daß in einer Lösung des Blutfarbstoffs das Verhältnis Konzentration: Extinktionskoeffizient konstant ist, es wird als Absorptionsverhältnis bezeichnet. Sind c_1, c_2, c_3 verschiedene Konzentrationen des Blutfarbstoffes und ε_1, ε_2, ε_3 die zugehörigen Extinktionskoeffizienten, so besteht die Beziehung

$$\frac{c_1}{\varepsilon_1} = \frac{c_2}{\varepsilon_2} = \frac{c_3}{\varepsilon_3} = A,$$

worin A das Absorptionsverhältnis bedeutet. Hat man einmal bei einer bestimmten Konzentration c mit einem bestimmten Spektrophotometer den zugehörigen Extinktionskoeffizienten genau ermittelt, so ergibt sich die Konstante A zu $\frac{c}{\varepsilon}$. Da nun $c = \varepsilon . A$ ist, so ist für künftige Konzentrationsbestimmungen nur die Ermittelung von ε in derselben Spektralregion mit demselben Spektrophotometer erforderlich. Mit Hilfe der Spektrophotometrie kann man auch zwei unzersetzt nebeneinander in Lösung befindliche Hb-Derivate gleichzeitig quantitativ bestimmen.

Der mittlere Gehalt des menschlichen Blutes an Hb beträgt nach Leichtenstern etwa 15 g in 100 ccm Blut, er ist beim Manne etwas größer, bei der Frau etwas kleiner und wechselt je nach dem Alter. Am Hb-reichsten ist das Blut unmittelbar nach der Geburt (21 g), der Gehalt sinkt dann, in den ersten Lebenswochen ziemlich rasch später langsamer, auf etwa 14 g und erreicht sein Minimum von 11 g in den ersten Lebensjahren. Dann steigt er zu einem zweiten Maximum von 15 g in mittleren Jahren an, sinkt in höherem Alter wieder etwas ab, auf 13 g, um im Greisenalter wieder etwas zuzunehmen. Bei 65 kg Körpergewicht und 3,3 kg zirkulierendem Blute beträgt das Gesamt-Hb etwa 467 g. Bei Hb-Reichtum des Blutes spricht man von Polychromämie, bei Hb-Armut von Oligochromämie, letztere besteht z. B. bei der Bleichsucht (Chlorose).

Tritt Sauerstoffmangel ein, dann geht der Hb-Gehalt des Blutes in die Höhe; dieses Moment spielt auch bei der Vermehrung des zirkulierenden Hb unter dem Einflusse des Höhenklimas eine Rolle.

Bei Fischen, Amphibien, Reptilien, Vögeln und Säugetieren fand Korniloff,

daß sich der Hb-Gehalt ihres Blutes durchschnittlich wie 38: 42: 46: 83: 100 verhält; ganz allgemein gilt, daß er mit dem Umfang der Oxydationen im Körper steigt.

Außer dem Stroma und dem Hb enthalten die roten Blutkörperchen noch geringe Mengen von Traubenzucker, Harnstoff und anorganischen Salzen, der Rest ist Wasser. Von den Salzen sind etwa 5mal mehr Kaliumsalze als Natriumsalze vorhanden, besonders Kaliumphosphat und Kaliumchlorid.

Diese so beschaffenen roten Blutkörperchen sind in außerordentlich großer Zahl im Blute enthalten.

Man ermittelt ihre Zahl, indem man Blut mit Hilfe besonderer Pipetten 200fach mit Hayemscher Lösung (S. 52) verdünnt und die Blutmischung in einen kapillaren Raum von 0,1 mm Höhe bringt. Der Boden des Raumes ist in Quadrate von $^1/_{400}$ qmm geteilt, über jedem Quadrate befindet sich also ein Raum von $^1/_{4000}$ cmm. Man zählt die roten Blutkörperchen in einigen hundert dieser Räume, dividiert durch die Anzahl der gezählten Räume und hat jetzt noch mit 4000, dann mit 200 zu multiplizieren, um die Zahl der in 1 cmm Blut vorhandenen roten Blutkörperchen zu erhalten.

Die Zahl beträgt beim weiblichen Geschlechte im Mittel 4,5, beim männlichen 5,0 Millionen im cmm, das macht bei 3,3 kg zirkulierendem Blute etwa 16 Billionen. Bei großem Gehalt des Blutes an roten Blutkörperchen spricht man von Erythrocytose, bei kleinem von Erythropenie.

Die Zahl ist von ähnlichen Umständen abhängig, wie der Hb-Gehalt des Blutes (S. 59), nur ist erstere labiler als letzterer.

Wie sehr der Einfluß der Oxydationsprozesse eine Rolle spielt, geht aus Untersuchungen von K. Vierordt hervor, der beim Murmeltier im wachen Zustande 7, im Winterschlafe nur 2 Millionen rote Blutkörperchen in 1 cmm Blut fand.

Dividiert man die in 1 cmm Blut enthaltene Hb-Menge durch die Anzahl der in dem gleichen Volumen enthaltenen roten Blutkörperchen, so ergibt sich daraus der Gehalt eines Erythrocyten an Hb, der in menschlichem Blute im Mittel 30.10^{-12} g beträgt.

Die Oberfläche eines menschlichen roten Blutkörperchens hat man im Mittel zu 0,000128 qmm angenommen, die 5 Millionen in 1 cmm Blut bieten daher dem Sauerstoff eine Fläche von 6,4 qcm und die 16 Billionen im zirkulierenden Blut eine solche von 2048 qm dar, das ist ein Quadrat von etwa 45 m Seite. Der Sinn dieser Einrichtung ist offenbar der, die Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe möglichst zu erleichtern.

Die physiologische Funktion dieser Gebilde besteht im wesentlichen im Sauerstoff- und wahrscheinlich auch im Kohlensäuretransport.

β) Die weißen Blutkörperchen (Leukocyten). Neben den roten Blutkörperchen sind im Blute die weißen Blutkörperchen enthalten, so genannt, weil sie im Gegensatz zu den roten die weißliche Farbe gewöhnlicher lebender Substanz zeigen. Diese Formbestandteile, typische Zellen mit Kern, treten zwar normalerweise an Menge gegenüber den roten zurück, sind aber in einer Reihe verschiedener Arten vorhanden.

Man unterscheidet kleine mononukleäre Leukocyten oder Lymphocyten, große mononukleäre Leukocyten und Uebergangsformen, neutrophile, acido- oder eosinophile und basophile polymorphkernige Leukocyten.

Zur Erkennung der verschiedenen Formen setzt man $^1/_3$ prozentigen Eisessig mit etwas Gentianaviolett dem Blute zu, wodurch die roten Blutkörperchen aufgelöst und die Kerne der weißen hervorgehoben werden, oder noch besser färbt man diese Gebilde im Blutausstrichpräparat nach Fixation durch Hitze oder Methylalkohol mit einem Eosin-Methylenblaugemisch, aus welchem Körnchen (Granula) im Zelleib der einen Leukocyten den neutralen Farbstoff, im Zelleib der anderen die saure (Eosin) oder basische Komponente (Methylenblau) an sich ziehen und so die Zelle charakterisieren.

Die Lymphocyten (Fig. 13 oben) haben etwa die Größe von roten Blutkörperchen, sind sie etwas kleiner, so werden sie

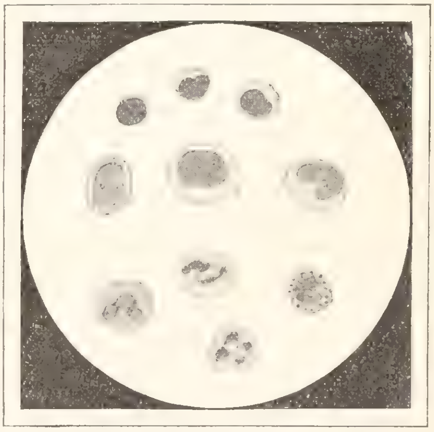


Fig. 13. Die verschiedenen Formen der Leukocyten: oben drei Lymphocyten, in der Mitte ein großer mononukleärer Leukocyt und zwei Uebergangsformen, unten vier polymorphkernige Leukocyten und zwar links ein acidophiler, in der Mitte zwei neutrophile, rechts ein basophiler.

kleine, sind sie größer, so werden sie große Lymphocyten genannt. Bei den kleinen Lymphocyten ist fast die ganze Zelle von einem kugeligen, oft auch leicht eingekerbten, kompakten Kern erfüllt, so daß nur ein ganz

schmaler Protoplasmasaum übrig bleibt. Der Kern der großen Lymphocyten ist weniger kompakt, der Protoplasmaleib breiter und bei Färbung mit Eosin-Methylenblau mit spärlichen Azurgranula versehen. Kleine und große Lymphocyten machen 20 bis 25% aller Leukocyten aus.

Die großen mononukleären Leukocyten (Fig. 13 unter den vorigen) von 12 bis 20 μ Durchmesser sind durch einen großen, weniger distinkten, meist exzentrisch gelegenen Kern ausgezeichnet, der mit Einkerbungen versehen ist. Das Protoplasma enthält feine neutrophile Granula. Die etwas kleineren Uebergangsformen mit stärker gelapptem Kern sind wahrscheinlich ältere Individuen der großen Mononukleären. Auf die erstere Form fallen etwa 1%, auf die letztere 2 bis 4% der Leukocyten.

Für die 9 bis 12 μ großen neutrophilen polymorphkernigen Leukocyten (Fig. 13 von den vier unteren Zellen die beiden mittleren) ist der schlanke gewundene Kern, der in einzelne Fragmente zerlegt zu sein scheint, charakteristisch; man hat daher auch diese Leukocyten polynukleäre genannt. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich aber, daß die scheinbaren Fragmente doch alle durch Kernsubstanz miteinander verbunden sind, daher der richtigere Name „polymorphkernig". Im Protoplasma ist eine feine, mattglänzende Körnelung in reichlicher Menge nachweisbar, die sich mit neutralen Farbstoffen färbt; diese neutrophile Granulation hat den Gebilden den Namen verschafft. An Zahl dominieren sie bei weitem unter den Leukocyten, 60 bis 70% derselben gehören zu den neutrophilen.

Durch ihren weniger polymorphen gröberen Kern und durch eine sehr reichliche grobe, stark lichtbrechende und sich mit sauren Farbstoffen (Eosin) tingierende, Granulation unterscheiden sich die meist etwas größeren acidophilen oder eosinophilen polymorphkernigen Leukocyten (Fig. 13 unten links) von den neutrophilen. Schon im ungefärbten Blute fallen diese Gebilde, welche 2 bis 4% der Leukocyten ausmachen, durch ihre groben Granula vor allen anderen Leukocyten auf.

Etwas kleiner als die beiden zuletzt genannten Formen, nur ca. 10 μ groß, ist die dritte Form, die basophilen polymorphkernigen Leukocyten (Fig. 13 unten rechts), die auch Mastzellen genannt werden. Diesen ist neben dem grob polymorphen eigenartigen Kern eine nicht sehr zahlreiche grobe basophile Granulation eigentümlich, die aber im Gegensatz zu der der neutrophilen und eosinophilen Leukocyten wasserlöslich ist. Die Granula können aus diesem Grunde ganz verschwommen zur Beobachtung kommen; unter Umständen sieht es aus, als ob Hohlräume im Protoplasma wären, die eben von der ursprünglichen Granulation herrühren (negative Granulation). Ihrer Zahl nach, es sind nur 0,5%, treten die Mastzellen gegenüber allen anderen Leukocyten zurück.

Die absolute Zahl all dieser Leukocyten bestimmt man in ähnlicher Weise in der Zählkammer wie die der Erythrocyten (S. 60).

Das Blut wird aber nur 10fach, und zwar mit $\frac{1}{3}$ prozentige Eisessiglösung, verdünnt, um die Erythrocyten aufzulösen und die Leukocyten besser sichtbar zu machen. Setzt man der Eisessiglösung noch etwas Gentianaviolett zu, so kann man auch fast alle verschiedenen Arten unterscheiden und zählen. Meist ermittelt man aber die relative Zahl der Arten im Blutausstrichpräparat, die absolute Zahl ohne Rücksicht auf die Art in der Zählkammer und erhält dann durch eine einfache Rechnung auch die absolute Zahl der Arten.

Man findet so etwa 6 bis 8000 Leukocyten in 1 cmm Blut und von den verschiedenen Arten 1500 bis 2000 Lymphocyten, 200 bis 400 große mononukleäre Leukocyten und Uebergangsformen, 4500 bis 5000 neutrophile, 100 bis 200 eosinophile und nur etwa 50 basophile polymorphkernige Leukocyten. Im Gesamtblut sind etwa 22 Millionen enthalten. Auf 700 Erythrocyten kommt durchschnittlich 1 Leukocyt. Bei abnorm hoher Zahl spricht man von Leukocytose, bei abnorm niederer von Leukopenie.

Schon unter physiologischen Bedingungen kann die Zahl und Art der zirkulierenden Leukocyten schwanken, so machen im kindlichen Blute die Lymphocyten 70% gegenüber 20 bis 25% in höherem Alter aus und es besteht Leukocytose. Auch nach der Mahlzeit, nach Bädern und Anstrengungen und in der Schwangerschaft sind die Leukocyten im Blute vermehrt. Unter Umständen kann das Blut auch an Leukozyten verarmen, es tritt Leukopenie ein, und das ist merkwürdigerweise bei Einwirkung von Röntgenstrahlen der Fall.

Was diese Zellen vor den roten Blutkörperchen auszeichnet, ist ihre Eigenbewegung, die sie dadurch ermöglichen, daß sie Fortsätze ausschicken, in diese das übrige Protoplasma einfließen lassen und so den Rest des Zelleibs nach sich ziehen. Diese Bewegung wird amöboide Bewegung genannt, weil sie ähnlich der von Amöben, von freilebenden einzelligen Lebewesen ohne feste Gestalt erfolgt. Von den verschiedenen Leukocytenarten zeigen insbesondere die neutrophilen polymorphkernigen diese amöboide Bewegung, aber auch die anderen Arten. Durch Wärme wird die Bewegung beschleunigt, durch Kälte gehemmt, chemische Stoffe können die eine

oder andere Wirkung hervorrufen. Im Ruhezustande sind alle diese Gebilde kugelig.

Um diese Bewegung im Blutpräparate beobachten zu können, muß das Präparat, wenn das Blut vom Warmblüter stammt, auf Körpertemperatur erwärmt werden, wozu ein heizbarer Objekttisch am Mikroskop anzubringen ist. Im Blute von Kaltblütern sieht man die Bewegung auch bei Zimmertemperatur. Die Leukocyten können außerhalb des Körpers mehrere Tage lang beweglich bleiben.

Ihrer physiologischen Funktion nach sind die Leukocyten als eine Transport- und Polizeitruppe aufzufassen, indem sie die Beförderung unlöslicher Stoffe übernehmen und als Wächter für den Organismus dienen. Zu diesem Zwecke werden sie vom Blute passiv nach den Orten ihrer Verwendung hintransportiert, wo sie die Blutgefäße aktiv verlassen, indem sie sich an der inneren Wand festsetzen, die Wand vermöge ihrer amöboiden Beweglichkeit durchdringen (Diapedese) und sich dann im umgebenden Gewebe verbreiten. Dort angelangt können sie chemische Wirkungen entfalten, indem sie Gewebsteile zum Einschmelzen bringen (Osteoklasten, Chondroklasten), ja sie können sogar ganze Gewebspartikel oder eingedrungene Bakterien ihrem Protoplasma einverleiben und unschädlich machen, weshalb sie Metchnikoff auch Phagocyten oder Freßzellen genannt hat. Zu diesen Funktionen sind sie, abgesehen von ihrer Beweglichkeit, auch noch mit peptischen, diastatischen, autolytischen und oxydierenden Fermenten versehen, auch sollen sie Träger von Antitoxinen sein.

Wie ernst es diesen Gebilden mit ihrer Polizeifunktion zu tun ist, kann man durch folgenden Versuch zeigen. Man bringt in ein feines Glasröhrchen etwas Eiterbakterien, schiebt das Röhrchen nach einem Schnitt durch die Haut in das Unterhautzellgewebe und verschließt provisorisch die Wunde. Die Bakterienprodukte wirken chemotaktisch, die Leukocyten setzen sich auf ihre Spur und dringen in das Röhrchen ein. Holt man nach einiger Zeit das Röhrchen wieder hervor, so kann man es mit Leukozyten erfüllt sehen. Der Eiter besteht zum größten Teile aus solchen angelockten Leukocyten.

Dabei ist die Truppe zu dieser Transport- und Polizeifunktion noch in ganz bestimmter Weise organisiert, es kommt auf die Art der zu beseitigenden Stoffe an, welcher Teil der Truppe mobilisiert werden soll. So sieht man bei eitrigen Infektionen hauptsächlich die neutrophilen Leukozyten, welche das beweglichste Element der Leukocyten darstellen, die Abwehr besorgen, während es bei Scharlach, Heufieber, bei allen Wurmkrankheiten, bei Neurasthenie, bei einigen Hautkrankheiten und in der Rekonvaleszenz von Infektionskrankheiten hauptsächlich die eosinophilen Leukocyten sind, welche ins Feld geschickt werden. In ganz ungeheuren Mengen können in Fällen, in welchen es im Polizeiquartier selbst nicht in Ordnung ist, die Leukocyten im Blut erscheinen, so daß dieses rahmfarben weißlich aussieht, weshalb man von Leukämie spricht; bei dieser Krankheit wird in so überhasteter Weise mobilisiert, daß sogar unreife und ungenügend ausgebildete Leukocyten in Zirkulation geraten.

Auch bei den Wirbellosen sind den Leukocyten analoge amöboide Zellen im Blute enthalten.

γ) Die Blutplättchen (Thrombocyten). Der dritte Formbestandteil des Blutes, das Blutplättchen, ist ohne weiteres ein nur etwa 3 μ großes, morphologisch sehr wenig charakteristisches, Gebilde von Scheiben- oder Spindelform, häufig mit einem oder mehreren Fortsätzen versehen (Fig. 14 oben). Es ist jedenfalls der am leichtesten veränderliche körperliche Bestandteil des Blutes und vor allen anderen durch seine große Klebrigkeit und Neigung zum Zusammenballen, zur Agglutination, ausgezeichnet.



Fig. 14. Thrombocyten. Oben kontrahiert; unten ausgebreitet.

Wenn man sich diese Gebilde möglichst unverändert zur Anschauung bringen will, muß man sie im zirkulierenden Blute transparenter Gewebe, wie im Mesenterium von Tieren, im Fledermausflügel, in der Schwimmhaut des Frosches, zu beobachten suchen. Sollen sie außerhalb der Gefäße einigermaßen in ihrer ursprünglichen Gestalt erhalten bleiben, so muß vor allem die Blutgerinnung verhindert werden; ist einmal die Gerinnung erfolgt und das Gerinnsel aus dem Blut entfernt, dann ist kein Blutplättchen mehr im Blute enthalten.

Um die Blutplättchen anzureichern und sie von den übrigen Formbestandteilen des Blutes zu isolieren, verfährt man folgendermaßen.

Man läßt aus einer gut blutenden Wunde einige Tropfen Blut auf ein Stück festes, sorgfältig geglättetes Paraffin fallen und bringt Paraffin samt Blutstropfen in eine feuchte Kammer. Auf dem Paraffin stellen sich die Tropfen, der besonderen Adhäsionsverhältnisse wegen, hoch ein und gerinnen nicht, wenn Eintrocknung und Berührung mit anderen Fremdkörpern vermieden wird.

In den Tropfen geht nun eine natürliche Trennung der Formbestandteile vor sich, die roten und weißen Blutkörperchen, als die schwereren Elemente, senken sich zu Boden, die Blutplättchen, als die leichtesten, steigen in die Höhe. Berührt man nach etwa 20 Minuten die Kuppe eines Blutstropfens mit einem sehr sorgfältig gereinigten Deckglas und hebt dieses wieder ab, so haftet an ihm ein Tröpfchen Blutflüssigkeit, das eine Unmenge von Blutplättchen, aber keine roten und weißen Blutkörperchen enthält. Legt man das Deckglas mit dem Tröpfchen nach abwärts auf einen Objektträger in ein Tröpfchen mit gerinnungshemmender Flüssigkeit ein, so kann man die Plättchen längere Zeit relativ unverändert beobachten.

Auch durch Zentrifugieren von Blut nach Zusatz gerinnungshemmender Stoffe kann man die Blutplättchen von den übrigen Formbestandteilen gesondert und zugleich in größerer Menge erhalten.

Verhindert man im Blutpräparate die Gerinnung nicht, so ballen sich die Blutplättchen nach kurzer Zeit zusammen, kleben fest, quellen auf und zeigen scholligen Zerfall, worauf man feinste Fäden eines sich ausscheidenden Eiweißkörpers, des Fibrins, von ihnen ausgehen sieht, die Blutplättchen stellen geradezu die Gerinnungszentren dar (siehe auch S. 67). All dies geht bei Körpertemperatur fast momentan, bei Zimmertemperatur nach einigen Minuten, in der Kälte gar nicht vor sich.

Unter besonderen Umständen kann man zeigen, daß diese scheinbar so unbestimmten und leicht verletzlichen Gebilde schöne sternförmige Zellen mit einem sehr deutlichen Kerne darstellen (Fig. 14 unten), man braucht sie nur nach Deetjen in eine peroxydhaltige Lösung zu bringen, in der sie ihr Protoplasma ausbreiten, worauf man sie mit Osmiumsäure fixiert und mit einem Eosin-Methylenblaugemisch färbt.

Bei den übrigen Wirbeltieren außer den Säugern sollen die sogenannten Spindelzellen des Blutes die Rolle der Blutplättchen übernehmen. Bei den Crustaceen hat Hardy Zellen beobachtet, welche durch ungewöhnliche Empfindlichkeit ausgezeichnet sind und in Berührung mit Fremdkörpern platzen, weshalb sie explosiv corpuscles genannt wurden; es liegt nahe, diese Gebilde in Beziehung zu den Blutplättchen der Wirbeltiere zu bringen.

Die nur schwer zu ermittelnde Zahl der Blutplättchen im Blute ist auf 200000 bis 300000 in 1 cmm geschätzt worden, es verhält sich also die Zahl der roten Blutkörperchen zu der der Blutplättchen wie 20: 1, und die der Blutplättchen zu der der weißen Blutkörperchen wie 36: 1. Im Gesamtblute von 3,3 kg sind demnach gegen 800 Milliarden Blutplättchen enthalten, diese Zahl dürfte aber eher zu klein als zu groß sein.

Ueber die physiologische Funktion der Blutplättchen läßt sich zurzeit soviel sagen, daß sie es hauptsächlich sind, welche blutende Wunden verschließen. Vermöge ihrer außerordentlichen Klebrigkeit setzen sie sich in den Wundrändern fest, agglutinieren und verstopfen so, unterstützt von der eintretenden Gerinnung, die Wunde, sie bilden geradezu einen Pfropf, was ihnen auch den Namen Thrombocyt eingetragen hat. Daß sie auch zu dem Gerinnungsvorgang in naher Beziehung stehen, ist zweifellos (siehe S. 67), denn im Blute tritt die Gerinnung nur ein, wenn die Blutplättchen zerfallen, die Gerinnung bleibt aber aus, wenn der Zerfall ausbleibt. Wie die Leukocyten sind auch die Thrombocyten Träger von Fermenten.

Außer den genannten typischen Formbestandteilen kommen im Blute auch noch feine atypische Körnchen, Blutstäubchen oder Hämokonien genannt, vor, sie zeigen Molekularbewegung und sind mit Hilfe des Ultramikroskops besonders deutlich zu sehen. Die Körnchen sind zum Teil Fetttröpfchen, zum Teil sollen es losgelöste Granula der Blutzellen sein, eine besondere Bedeutung scheint ihnen nicht zuzukommen.

3b) Die flüssigen Bestandteile. Die Blutflüssigkeit, das Plasma, kann man unverändert außerhalb der Gefäße nur erhalten, wenn man die Blutgerinnung verhindert (S. 66). Hat sich der gerinnende Stoff, das Fibrin, einmal ausgeschieden, dann wird die übrigbleibende Flüssigkeit Serum genannt.

Das Plasma ist eine klare, schwach gelb gefärbte, leicht opaleszierende, visköse Flüssigkeit. Seine Dichte beträgt 1,027 bis 1,030, seine Viskosität ist 3 bis 5mal kleiner als die des Gesamtblutes, seine Reaktion ist gleich der des Blutes, also im physikalisch-chemischen Sinne neutral, seine Gefrierpunktserniedrigung 0,53 bis 0,54° gegen 0,56 des Gesamtblutes und damit seine molekulare Konzentration und sein osmotischer Druck kaum verschieden von dem des Gesamtblutes; seine elektrische Leitfähigkeit ist etwa doppelt so groß als die des Blutes. Der Gehalt an gelösten Bestandteilen beträgt etwa 10%, der Rest ist Lösungsmittel, Wasser.

Die wesentlichen Bestandteile des Plasmas sind Eiweißkörper, Kohlenhydrate, Fette und fettähnliche Stoffe, Farb- und andere organische Stoffe, anorganische Salze, Gase und Wasser.

a) Die Eiweißkörper. Die Eiweißkörper machen 7 bis 8% des Plasmas aus, sie können durch fraktionierte Salzfällung getrennt voneinander erhalten werden, es ist das Serumalbumin (3 bis 5%), das Serumglobulin (3 bis 4%) und das Fibrinogen (0,2%).

Das Serumalbumin hat Gürber kristallinisch darstellen können, es besteht aus 53,1% C, 7,1% H, 22,0% O, 15,9% N und 1,9% S und ist in Wasser löslich. Seine spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D = -61^0$, beim Erwärmen seiner Lösung tritt bei etwa 50° Trübung ein, im Blute koaguliert es erst bei etwa 60°. Das Serumglobulin, im Mittel 52,7% C, 7,0% H, 23,3% O, 15,9% N und 1,1% S enthaltend, ist in verdünnten Salzlösungen löslich, und zeigt darin eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -47,8^0$. In 10 proz. Kochsalzlösung koaguliert es bei 69 bis 76°. Zu den Globulinen gehört auch das Fibrinogen von der Zusammensetzung C 56,9%, H 6,9%, O 18,2%, N 16,7% und S 1,3%, das in salzhaltigen Lösungen eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -52,5^0$ aufweist und bei 52 bis 56° koaguliert. Von diesen Eiweißkörpern sollen bei guter Ernährung die Albumine, im Hunger die Globuline überwiegen.

Auf einen dieser Eiweißkörper, das Fibrinogen, muß später (S. 66) bei Besprechung der Blutgerinnung noch genauer eingegangen werden, denn es stellt die Vorstufe desjenigen Stoffes dar, der sich bei der Gerinnung in feinsten Fäden ausscheidet, des Faserstoffs oder Fibrins.

Zu den Eiweißkörpern gehören auch wahrscheinlich die im Plasma gelösten Schutzstoffe, Antitoxine, welche bei der chemischen Abwehr körperfremder Stoffe eine Rolle spielen und auch die Immunität gegen gewisse Krankheiten bedingen. Diese Stoffe sind meist schon in geringer Menge im Plasma enthalten, werden aber zu Zeiten der Abwehr ganz besonders angereichert.

Die Art der Abwehr durch diese Stoffe besteht darin, daß sie die als schädliche Fremdkörper wirkenden Bakterien oder sonstige artfremde Zellen, speziell Blutkörperchen, auflösen, dann heißen die Stoffe Bakteriolysine, Zytolysine, Hämolysine, oder sie kleben die Fremdkörper zusammen und suchen sie unschädlich zu machen, dann bezeichnet man die Stoffe als Agglutinine, oder endlich sie fällen die artfremde Substanz aus und werden dann Präzipitine genannt.

Merkwürdigerweise ist nun die Abwehr insofern spezifisch, als einem bestimmten toxischen Moment ein nur für dieses antitoxisches entgegengestellt wird, welchen Umstand man zur Diagnose artfremden Materials, speziell zur Erkennung der Blutart, benutzen kann.

Soll z. B. unterschieden werden, ob ein Blutfleck aus menschlichem Blute besteht oder nicht, so verfährt man folgendermaßen. Man injiziert einem Kaninchen mehrere Male menschliches Blut oder auch nur menschliches Serum, dann bilden sich im Blute des Tieres immer mehr Abwehrstoffe gerade gegen das artfremde menschliche Blut. Nach einiger Zeit entzieht man dem Kaninchen etwas Blut, läßt es gerinnen und hebt das Serum ab. Jetzt löst man den Blutfleck, der untersucht werden soll, in physiologischer Kochsalzlösung auf und setzt zu dieser Lösung etwas Kaninchenserum zu. Entsteht ein Niederschlag, dann liegt menschliches Blut vor, die im Blute des Kaninchens, speziell in seinem Serum, gegen Menschenblut gebildeten Präzipitine haben in diesem Falle die Ausfällung bewirkt. Bleibt ein Niederschlag aus, dann bestand der Blutfleck nicht aus Menschenblut.

Man nennt diese Reaktion biologische Reaktion. Interessant ist, daß das Blut eines biologisch nahestehenden Geschöpfes gleichfalls die Reaktion, wenn auch weniger stark, geben kann; auf diese Weise hat man die biologische Verwandtschaft zwischen Mensch und anthropoidem Affen nachweisen können.

Nach mancher Abwehr bleiben die im Blute angereicherten Schutzstoffe lange Zeit mobil, es tritt damit Immunität gegen das betreffende körperfremde Gift ein.

Eine andere Art von Abwehr können auch die in den Verdauungsorganen des Körpers stets enthaltenen eiweißähnlichen Fermente besorgen, wenn nämlich Nahrungsstoffe, statt in den Magendarmkanal zu gelangen und dort verdaut zu werden, ins Blut eingeführt werden. In diesem Falle wird die Verdauung ins Blut verlegt, es erscheinen dort die entsprechenden Fermente und besorgen den chemischen Abbau der eingeführten Stoffe. Außer diesen im Blute nur vorübergehend enthaltenen Fermenten kommen in ihm dauernd oxydierende Fermente, wie Oxydasen und Peroxydasen, vor, ferner sogenannte Katalasen, welche Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegen. Daß auch Hämoglobin eine peroxydasenähnliche Wirkung entfaltet, wurde schon früher (S. 58) erwähnt.

Außer den Eiweißkörpern hat man im Plasma auch geringe Mengen ihrer nächsten Abbauprodukte nachweisen können.

Zur quantitativen Bestimmung des Eiweißes im Plasma kann man sich, abgesehen von den Fällungsmethoden, des Refraktometers bedienen, da der Brechungsexponent des Plasmas im wesentlichen durch

Eiweiß bedingt ist. Der Brechungsexponent beträgt für menschliches Plasma 1,349 bis 1,352, 1% Eiweiß mehr erhöht den Wert um 0,002. Mit dem Kohlensäuregehalt des Plasmas nimmt der Brechungsexponent zu.

Eine weniger bedeutsame Rolle als die Eiweißkörper spielen

β) Die Kohlenhydrate des Plasmas. Als regelmäßiger Bestandteil findet sich von dieser Stoffgruppe Traubenzucker vor und zwar 0,1%. Bei Zuckerkrankheit, Diabetes mellitus, kann der Gehalt bis auf 1% steigen, es besteht dann Hyperglykämie. Nach stärkereicher Nahrung sollen auch dextrinähnliche Stoffe im Plasma erscheinen.

γ) Die Fette und fettähnlichen Stoffe. Von diesen Stoffen hat man Neutralfette, Cholesterinfettsäureester und Lezithin in einer Menge von etwa 0,5% im Plasma gefunden. Nach fettreichen Mahlzeiten kann der Gehalt um das 10fache steigen, so daß das Plasma durch Fetttröpfchen geradezu getrübt ist. Auch bei Schwangeren und Wöchnerinnen und im Hunger hat man das Fett im Blute vermehrt gefunden. In pathologischen Fällen kann der Fettgehalt so groß werden, daß man von Lipämie spricht.

δ) Farbstoffe und andere organische Stoffe. Der gelbe Farbstoff des Plasmas ist noch nicht genauer bekannt, es soll sich um mehrere Farbstoffe handeln, von denen einer zu den Lipochromen gehört. Auch etwas Gallenfarbstoff, Bilirubin, soll normal in sehr geringen Mengen vorhanden sein, bei Gelbsucht (Icterus) ist dieser Farbstoff beträchtlich vermehrt.

Von anderen organischen Stoffen kommen im Plasma Produkte der inneren Sekretion (S. 68), wie Adrenalin vor, ferner Harnsäure und Xanthinkörper in allerdings kaum nachweisbaren Mengen, Kreatin, Harnstoff 0,05% und Milchsäure 0,01 bis 0,02%. Bei Gicht ist die Harnsäure im Blute beträchtlich vermehrt, bei mangelhafter Oxydation im Körper treten Aceton, Acetessigsäure und β-Oxybuttersäure im Plasma auf.

ε) Die anorganischen Stoffe. Zu 90% besteht das Plasma aus Wasser, in dem die organischen und anorganischen Stoffe gelöst oder suspendiert enthalten sind. Von anorganischen Salzen überwiegen die Natriumsalze über die Kaliumsalze, während sich die Blutkörperchen in dieser Beziehung umgekehrt verhalten. Das meiste Natrium ist mit Chlor zu Kochsalz verbunden, von dem 0,6% im Blute vorkommt, der Rest ist in neutralem und saurem Karbonat und in saurem Phosphat enthalten. Auch Kalk- und Magnesiumsalze (saures Calciumkarbonat und Magnesiumsulfat) und geringe Mengen Ammoniak (0,4 mg in 100 g Blut) sind nachgewiesen. Alle diese Salze sind aber mehr oder weniger elektrolytisch dissoziiert, so daß man zum Teil nur von ihren Ionen im Plasma sprechen kann.

Im Plasma sind auch noch Gase gelöst und gebunden und zwar Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff. Der Sauerstoff, 0,65 Vol.-Proz., ist physikalisch absorbiert. Von den 44 Vol.-Proz. Kohlensäure, welche im Blute im Mittel enthalten sind, fallen nach Abzug von $^1/_3$ für die körperlichen Bestandteile $^2/_3$ auf das Plasma. Der größte Teil dieser Kohlensäure ist dissoziabel an Eiweiß und Natriumbikarbonat gebunden, nur ein sehr kleiner Teil, etwas über 1 Vol.-Proz., ist physikalisch absorbiert. Der Stickstoff ist nur absorbiert und zwar zu 1,2 Vol.-Proz.

Dieses so zusammengesetzte Blut hält seine einmal gegebene Zusammensetzung in qualitativer und quantitativer Beziehung auch bei verschiedenen Tätigkeitszuständen des Organismus zäh aufrecht, jedenfalls in mittleren Jahren, eine abweichende Beschaffenheit zeigt das Blut nur gleich nach der Geburt, in welcher Zeit es auffallend reich an körperlichen Bestandteilen, besonders an roten Blutkörperchen und Hämoglobin, ist. Jede Verdünnung des Blutes wird sofort damit beantwortet, daß die Nieren und Schweißdrüsen das überschüssige Wasser aus dem Blute beseitigen (Diurese und Diaphorese), jede Eindickung durch Abgabe von Gewebsflüssigkeit an das Blut (Transsudation). Empfindlich ist das Blut eigentlich nur gegen Sauerstoffmangel, in welchem Falle es die sauerstoffaufnehmende Oberfläche durch Vermehrung der Zahl der roten Blutkörperchen und ihres Hämoglobingehaltes zu vergrößern sucht; aus diesen Gründen ist die Zusammensetzung des Blutes abhängig von der Erhebung über den Meeresspiegel, in größeren Höhen ist das Blut an roten Blutkörperchen und Hämoglobin reicher. Im Hunger müssen schließlich auch Bestandteile des Blutes die mangelnde Nahrung ersetzen, aber es ist sehr bemerkenswert, daß gerade das Hämoglobin am längsten dem Verbrauche widersteht.

Im allgemeinen gilt, daß, je höher der Organismus steht, je intensiver insbesondere seine Oxydationsprozesse verlaufen, er um so blutreicher und sein Blut um so konzentrierter vor allem an roten Blutkörperchen und Hämoglobin ist.

Wesentliche Aenderungen zeigt aber das Blut in pathologischen Fällen, besonders bei Erkrankung seiner Bildungsstätten, wie schon bei Besprechung der einzelnen Bestandteile des Blutes erwähnt wurde.

Geht Blut zu Verlust, so findet sofort eine Anpassung an die verminderte

Blutmenge und eine Neubildung von Blut statt; das Blutgefäßsystem wird zur Kontraktion veranlaßt, um wieder geeignete Kreislaufverhältnisse zu schaffen, die blutbildenden Apparate arbeiten in verstärktem Maße, Gewebsflüssigkeit tritt in das Blutgefäßsystem über. Immer wird die Zahl der roten Blutkörperchen rascher ersetzt als der Hämoglobingehalt. Verluste bis zur Hälfte der Gesamtblutmenge können so ertragen werden, besonders wenn bei akuten Verlusten das Gefäßsystem vorläufig mit physiologischer Kochsalzlösung wieder gefüllt wird. Verloren gegangenes menschliches Blut durch Tierblut zu ersetzen (Transfusion), hat sich als ein bedenklicher Eingriff erwiesen, da artfremdes Blut wegen seiner hämolytischen, agglutinierenden und präzipitierenden Eigenschaften giftig wirkt; zum Ersatz kann nur arteigenes Blut in Betracht kommen.

4. Die Gerinnung des Blutes. Eine wesentliche Aenderung geht im Blute vor sich, wenn es die Gefäße verlassen hat, es gerinnt dann zu einer gelatinösen Masse und zwar durch Abscheidung eines Eiweißkörpers in feinen Fäden, die ein Maschennetz bilden und die körperlichen Elemente des Blutes darin einschließen. Dieser fädige Eiweißkörper ist der Faserstoff, das Fibrin, dessen Muttersubstanz, das Fibrinogen, schon bei den Eiweißkörpern des Plasmas besprochen wurde (S. 64). Das entstandene Gerinnsel, der Blutkuchen (Placenta sanguinis), zieht sich immer mehr und mehr zusammen und preßt dabei eine klare, schwach gelblich gefärbte, Flüssigkeit aus, das Serum.

Das Fibrin läßt sich aber auch getrennt von den körperlichen Elementen erhalten, wenn man das frisch ausgetretene Blut mit einem Holzstäbchen schlägt, an welchem sich das Fibrin absetzt. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Extraktion mit siedendem Alkohol und Aether sucht man es möglichst zu reinigen, es sieht dann weiß aus. Man erhält so etwa 0,2% Fibrin aus Blut.

Was von dem Blute nach Entfernung des Fibrins übrig bleibt, wird defibriniertes Blut genannt, es enthält noch einen Eiweißkörper, der bei der Gerinnung entstanden aber gelöst geblieben ist, das Fibringlobulin.

Die Zeit, welche vom Austritt des Blutes aus den Gefäßen bis zum Eintritt der Gerinnung verstreicht, ist in bestimmter Weise abhängig von der Temperatur, bei 37,5° gerinnt menschliches Blut schon nach 2,5 Minuten, bei 25° nach 5,5, bei 15° erst nach 15 Minuten und in der Kälte überhaupt nicht. Für den Eintritt der Gerinnung ist auch noch von Bedeutung, mit welchen Körpern das ausgetretene Blut in Berührung kommt. In Oel, auf festem Paraffin oder überhaupt in Kontakt mit Flächen, welche Blut nicht benetzt, bleibt die Gerinnung aus; auch in den Blutgefäßen ist dies der Fall, man hat der lebenden Gefäßwand einen gerinnungshemmenden Einfluß zugeschrieben. Blut, das bei seiner Zirkulation vom Darm und von der Leber abgehalten wurde, soll gleichfalls nicht gerinnen.

Es gibt ferner eine ganze Reihe von chemischen Stoffen, welche die Gerinnung des Blutes aufheben. Dahin gehören alle Stoffe, welche Kalk ausfällen, also insbesondere Oxalate, auch Alkalien und Säuren wirken hemmend. Ein sehr interessanter gerinnungshemmender Stoff ist das Hirudin, das in den Munddrüsen des Blutegels enthalten ist und das dieses Tier beim Blutsaugen an das Blut des Wirtes abgibt, um sich die Nahrungsquelle offen zu halten; dieser Stoff kann aus den Munddrüsen dargestellt werden. Auch Schlangengift (Kobragift) wirkt gerinnungshemmend, ebenso Pepton, ein Verdauungsprodukt der Eiweißkörper, wenn es in das Blutgefäßsystem injiziert wird, außerhalb des Körpers dem Blute zugesetzt, hat Pepton keinen Einfluß auf die Gerinnung.

Die Gerinnung wird beschleunigt durch Injektion von Gelatine ins Blut, wobei der Kalkgehalt der Gelatine eine Rolle spielen soll, und durch Einnahme von Kochsalz, ferner durch Gewebsextrakte, bei Berührung des Blutes mit rauhen Flächen und besonders durch Wärme. Auch in pathologischen Fällen kann die Gerinnungsfähigkeit sehr wesentlich verändert sein, bei erhöhter Gerinnungsfähigkeit spricht man von Hyperinose, bei herabgesetzter von Hypinose. Bei Alteration der Blutgefäßwand kann die Gerinnung sogar innerhalb der Gefäße erfolgen (Thrombose). Sehr auffallend ist der Zustand herabgesetzter Gerinnungsfähigkeit des Blutes bei manchen Menschen, welche sich im Anschluß an ganz geringe Verletzungen verbluten können; der Zustand wird Hämophilie genannt. Diese Blutanomalie ist erblich, es gibt ganze Bluterfamilien (z. B. in Tano im Kanton Graubünden), in welchen die Krankheit von den Frauen übertragen wird, ohne daß diese selbst von ihr betroffen werden.

Außer beim Menschen gerinnt das Blut bei allen Wirbeltieren, besonders intensiv bei den Vögeln; auch bei den Wirbellosen wurde, sofern sie Blut besitzen, Blutgerinnung beobachtet.

Der feinere Vorgang der Gerinnung wird zurzeit folgendermaßen erklärt. Vor allem ist nötig das Fibrinogen, das Gerinnungsferment, Thrombin genannt, und Kalksalz. Solange das Blut sich noch in

den Gefäßen befindet, zirkuliert nur eine Vorstufe des Thrombins, das Thrombogen oder Prothrombin. Sowie aber das Blut die Gefäße verläßt, und die Blutplättchen zerfallen, wird ein Stoff, die Thrombokinase, frei, welche unter Mitwirkung von Kalksalzen das unwirksame Thrombogen in das wirksame Thrombin überführt, worauf dieses die Ausscheidung des Fibrinogens veranlaßt; bei dieser Ausscheidung entsteht der unlösliche Eiweißkörper, das Fibrin, und der lösliche, das Fibringlobulin.

Jedenfalls spielen bei diesem Gerinnungsvorgange die Blutplättchen eine große Rolle, denn alle Momente, welche die Blutgerinnung hemmen, verhindern auch den Zerfall der Plättchen und umgekehrt. Es ist ferner in dieser Beziehung bedeutungsvoll, daß gerade die Plättchen es sind, von welchen die Fibrinfäden ausstrahlen, sie stellen die Gerinnungszentren dar, während dies von den übrigen körperlichen Bestandteilen des Blutes nicht gilt.

Der biologische Sinn der Blutgerinnung ist offenbar der, den Körper vor dem Verluste dieses lebenswichtigen Saftes zu bewahren.

5. **Die Vorgänge im Blute bei Erfüllung seiner physiologischen Aufgabe.** Da das Blut die Bahn darstellt, auf welcher alle Organe des Körpers in chemische Wechselbeziehungen zueinander treten, so muß ihm eine weitverzweigte Tätigkeit im Lebensprozeß zukommen. Dieser besteht einerseits in Vorgängen, welche zur Erhaltung des normalen Körperbestandes dienen, es sind die vegetativen Funktionen, andererseits in Vorgängen, welche den Körper in Beziehung zur Außenwelt und zu sich selbst setzen, es sind die animalen Funktionen; dazu kommt noch das Wachsen über das eigene Individuum hinaus, die Zeugung und Entwickelung neuer Individuen.

Das Blut hat nun die physiologische Aufgabe zu erfüllen, die vielen bei diesem Lebensprozeß beteiligten Organe mit dem zu verarbeitenden Material zu versehen, sie von den Abfallprodukten zu reinigen und zugleich auch die Zellen der Organe zu ernähren, damit sie ihre Funktion ausüben können; schließlich hat das Blut auch noch dafür zu sorgen, daß es selbst nicht zu kurz kommt, denn wenn das Blut Not leidet, müssen bei der genannten Wechselbeziehung notwendig auch die Organe leiden.

Damit nun das Blut dieser umfassenden Aufgabe gerecht werden kann, muß es nach den einzelnen Organen hin und wieder von ihnen wegbewegt werden. Es geschieht dies in einem geschlossenen Röhrensystem, dem Blutgefäßsystem, durch rhythmisches Pumpen des Herzens. Das zu jedem Organe hinführende Gefäß, die Arterie, teilt sich in immer feinere Gefäße, die Kapillaren, die schließlich wieder in ein oder zwei große abführende Gefäße, Venen, übergehen. Bei manchen Organen, wie bei der Leber, welche eine große chemische Fabrik darstellt, strömt das Blut auf zwei Wegen zur Fabrik, auf dem einen Wege, der Pfortader, gelangt Blut hinein, welches verarbeitet werden soll (funktionelles Blut), auf dem anderen Wege, der Leberarterie, wird Blut zugeführt, welches die Arbeiter der Fabrik, die Leberzellen, ernähren soll (nutritives Blut). Da der Gesamtquerschnitt der Kapillaren mehrere hundertmal größer ist als der der zuführenden und abführenden Gefäße, so muß im Kapilla system die Stromgeschwindigkeit mehrere hundertmal kleiner sein als in diesen Gefäßen, wodurch ein Austausch mit den umgebenden Körperzellen leichter möglich ist, um so mehr, als die Wand der Kapillaren zu diesem Zwecke besonders dünn gehalten ist.

In den größeren Blutgefäßen erfolgt dabei das Strömen in einem rascheren Achsen- und in einem langsameren Randstrom, in ersterem werden die spezifisch schwereren Elemente, die roten Blutkörperchen, bewegt, in letzterem die leichteren, die weißen Blutkörperchen und Blutplättchen. Da die Blutkapillaren kaum weiter sind als der Durchmesser der roten Blutkörperchen groß ist, so kann in diesem Teile des Gefäßsystems ein ausgeprägter Achsen- und Randstrom nicht mehr bestehen, er ist aber auch offenbar nicht mehr erwünscht, um eben die Blutkörperchen, insbesondere die roten, in nahe Berührung mit der Wand zu bringen. Die Blutgefäße können ferner aktiv verengert und erweitert werden, und dadurch Blut nach den Teilen des Körpers in größerer Menge hinverschoben werden, wo es gerade besonders notwendig ist. Ganz allgemein gilt, daß das tätige Organ blutreicher als das ruhende ist: ubi irritatio, ibi affluxus.

Bei den vegetativen Prozessen gelangt nun die feste und flüssige Nahrung (im wesentlichen Eiweißkörper, Kohlenhydrate, Fette, Wasser und Salze) in den Magendarmkanal und unterliegt dort der Verdauung, um für die Aufnahme ins Blut geeignet gemacht und vom Blute nach den Orten des Ansatzes und Verbrauches befördert zu werden. Trotzdem die Stoffe in großer Menge das Blut passieren, ist doch von einer Ueberladung desselben nichts zu sehen, weil die Stoffe in dem Maße, wie sie ins Blut eintreten, auch wieder an die Bedarfsstellen abgegeben werden. Freilich hat das Blut vom Magendarmkanal her zunächst die mächtige Leber zu passieren und läßt dort viele Stoffe

zurück, aber auch das Blut des zur Leber hinführenden funktionellen Gefäßes, der Pfortader, zeigt keine besondere Ueberladung. Nur bei reichlicher Fettnahrung finden sich Fetttröpfchen in größerer Menge im Blute vor.

Anders verhält es sich mit der gasförmigen Nahrung, dem Sauerstoff, den die Lunge bei der Atmung ins Blut schickt, wo er vom Hämoglobin der roten Blutkörperchen locker gebunden wird; das arterielle Blut ist damit gesättigt. Dies wird dadurch ermöglicht, daß das Herz etwa jede Sekunde mit jedem Herzschlag eine Menge von etwa 70 ccm Blut in die Lungen treibt, wobei die in den 70 ccm enthaltenen roten Blutkörperchen dem Sauerstoff eine Oberfläche von etwa 50 qm darbieten. Der Gehalt des arteriellen Blutes an Sauerstoff beträgt 20 Vol.-Proz., beim Passieren der Kapillaren streifen die roten Blutkörperchen den Sauerstoff geradezu ab, der durch die Wand der Kapillaren zu den Körperzellen gelangt, um dort die Oxydationsprozesse zu unterhalten. Ganz sauerstofffrei wird dabei das venöse Blut nicht, es enthält immer noch etwa 12 Vol.-Proz.

Ins Blut gelangen ferner durch sogenannte innere Sekretion lebenswichtige Stoffe, wie sie die Blutgefäßdrüsen (Schilddrüse, Nebenniere und andere) produzieren; diese Stoffe dienen chemischen Korrelationen im Organismus. In die abführenden Gefäße dieser Organe werden die Stoffe von den Drüsen sezerniert und mit dem Blute zur Entfaltung ihrer Wirkung verteilt. Von diesen Organen ist, auf die Einheit der Organsubstanz bezogen, die Schilddrüse das bei weitem blutreichste Organ des Körpers.

Das Blut sorgt auch dafür, daß die Körperzellen die aufgenommenen, zunächst toten, Substanzen der lebenden Substanz einverleiben können, ein Vorgang, der Assimilation genannt wird.

Der Lebensprozeß ist aber auch stets mit Zersetzungsprozessen verknüpft, es werden dabei die der lebenden Substanz ähnlich gemachten Stoffe ihr wieder unähnlich gemacht, weshalb man diesen Vorgang mit Dissimilation bezeichnet. Die Dissimilationsprodukte stellen alle mehr oder weniger Gifte dar, sie müssen beseitigt werden und diese Beseitigung leitet das Blut dadurch ein, daß es die Dissimilationsprodukte nach den Ausscheidungsorganen hinbefördert, welche die Exkretion besorgen.

Die festen unlöslichen, Dissimilationsstoffe gelangen so nach den unteren Abschnitten des Darmes, wobei zum Teil die Leukocyten den Transport übernehmen.

Die löslichen Dissimilationsprodukte führt das Blut der Niere und den Schweißdrüsen der Haut zu, die eine ganz verdünnte Lösung der Stoffe erhalten und eine konzentrierte abscheiden; es wird also von diesen Organen eine nicht unbeträchtliche Konzentrationsarbeit geleistet.

Die gasförmigen Dissimilationsprodukte, hauptsächlich Kohlensäure, übernimmt das venöse Blut und gibt sie an die Lunge ab, die sie mit der Ausatmungsluft aus dem Körper befördert. An diesem Ausscheidungsprozesse ist auch die Haut beteiligt.

Niere, Lunge und Haut sind es auch, welche vereint, die molekulare Konzentration des Blutes so außerordentlich konstant erhalten.

Das Blut spielt aber nicht nur bei den vegetativen, sondern auch bei den animalen Prozessen, wie Empfindung, Bewegung, Leitung von Empfindungs- und Bewegungsimpulsen und seelischen Vorgängen, eine große Rolle.

Den Sinnesorganen, als den Organen der Empfindung, muß Blut zugeführt werden, wenn sie funktionieren sollen. Man kann die Bewegung der Blutkörperchen in den Gefäßen des eigenen Auges sehen, wenn man den Blick gegen eine weiße Wolke richtet, als glänzende Pünktchen schießen die Gebilde in rhythmischer Bewegung durch das Gesichtsfeld hindurch (Mouches volantes).

Besonders reich müssen die Organe der Bewegung, die Muskeln, bei ihrer Tätigkeit mit Blut versehen werden, das ihnen das Heizmaterial, Zucker, zutragen, und die Schlacken, besonders Milchsäure und Kohlensäure, entfernen muß.

Das periphere und zentrale Nervensystem, das der Leitung der Empfindungs- und Bewegungsimpulse und den seelischen Vorgängen dient, ist ganz besonders sauerstoffgierig. Wird auch nur ganz kurze Zeit das den Sauerstoff zutragende Blut vom Zentralnervensystem abgeschnitten, so tritt Bewußtlosigkeit ein. Das Zentralnervensystem regelt auch immer vom sogenannten Atemzentrum aus die Lüftung des Blutes, vom Gefäßzentrum aus die passende Verteilung des Blutes im Körper.

Bei alledem bedient sich der Körper auch noch des Blutes zur Temperaturregulierung, das Blut sorgt bei seiner Zirkulation für eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Wärme. Bei zu starker Erwärmung wird das Blut nach der Haut getrieben, um die überschüssige Wärme abzugeben, bei Abkühlung steigert es die Verbrennungsprozesse und wird nach den inneren Teilen des Körpers verschoben, um Wärmeverluste möglichst zu vermeiden.

Auch bei der Entwickelung eines

neuen Individuums hat das mütterliche Blut die Zufuhr des Ernährungs- und Bildungsmaterials zum kindlichen Organismus hin und für die Wegführung der Stoffwechselprodukte vom Kinde weg Sorge zu tragen. Im Mutterkuchen, der Placenta, findet dabei der Austausch der Stoffe durch Membranen hindurch statt, das mütterliche Blut geht nicht direkt in den kindlichen Organismus über. Gelangt bei der Abnabelung zuviel Blut in das Kind, so wird aus dem überschüssigen Blutfarbstoff Gallenfarbstoff gebildet, der zu der Gelbsucht der Neugeborenen (Icterus neonatorum) Veranlassung gibt.

Wie das Blut schließlich auch noch selbst dafür sorgt, daß es nicht so leicht zu Verlust gehen kann, wurde bei der Gerinnung (S. 66) besprochen.

So ist also in der Tat die physiologische Aufgabe des Blutes eine außerordentlich umfassende.

6. Die Abnutzung und Wiedererneuerung des Blutes. Wie jeder Teil des Körpers, so ist auch das Blut der Abnutzung unterworfen, um so mehr, je mehr es physiologisch tätig ist.

Die Abnutzung der roten Blutkörperchen äußert sich durch das Auftreten basophiler Körnchen in ihnen und durch ihre Neigung, sich in Eosin-Methylenblaugemischen polychromatisch zu färben (Polychromatophilie) statt rot, im Tone des Eosins, wie normal. Diese abgenutzten Blutkörperchen und ihren wesentlichen Bestandteil, das Hämoglobin, nimmt die Milz, aber auch die Leber, aus dem Blute heraus, man hat die Milz geradezu als den Kirchhof der roten Blutkörperchen bezeichnet. Die Leber beseitigt auch noch das Eisen aus der Farbstoffgruppe des Hämoglobins, aus dem Hämatin, und bildet so Gallenfarbstoff. Milz und Leber sind aus diesen Gründen neben dem Blute die eisenreichsten Organe des Körpers.

Von den weißen Blutkörperchen werden viele im Polizeidienst geopfert oder verlassen durch Mund und Darm den Körper. Im Munde findet man stets weiße Blutkörperchen, die sogenannten Speichelkörperchen, welche durch die Mandeln hindurch in die Mundhöhle gelangt und dort abgestorben sind. In der Darmschleimhaut sind Brutstätten von Leukocyten enthalten, dem Darminhalt beigemischt, werden die Leukocyten mit diesem beseitigt. Werden eiterige Geschwüre geöffnet, so fließen mit dem Eiter unzählige Leukocyten ab.

Die Blutplättchen gehen besonders bei der Blutstillung und Thrombenbildung zugrunde.

Die vielen chemischen Umsetzungen, welche das Blut ermöglicht, können auch auf die im Plasma gelösten Stoffe und auf das Lösungsmittel nicht ohne Einfluß bleiben.

Bei Blutkrankheiten, wie perniziöse Anämie und Leukämie, und bei Einwirkung von Blutgiften, vor allem von hämolytischen, ist die Abnutzung des Blutes eine besonders intensive und extensive.

Mit der Abnutzung geht bei der Lebenswichtigkeit des Blutes immer die Wiedererneuerung Hand in Hand. An dieser Wiedererneuerung ist das Knochenmark, die Leber, die Milz und die lymphatischen Apparate, wie Lymphdrüsen und Follikel, beteiligt, das Blut selbst ist einer Regeneration aus sich heraus nicht fähig.

Die roten Blutkörperchen werden im Knochenmark gebildet, und zwar im roten, nicht im gelben, dem Fettmark; in Zeiten der Not wandelt sich aber das gelbe in rotes Mark um und nimmt an der Erythropoese teil. Im roten Knochenmark entstehen die Erythrocyten aus Erythroblasten (Fig. 15 oben), und zwar aus den Normoblasten und den selten auftretenden Megaloblasten. Die Normoblasten und Megaloblasten sind kernhaltige rote Blutkörperchen, welche allmählich den Kern

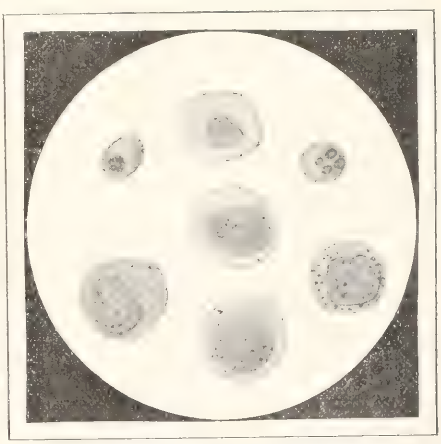


Fig. 15. Erythroblasten, Myeloblasten und Myelocyten. Oben ein Megaloblast und zwei Normoblasten, in der Mitte ein Myeloblast, unten die Myelocyten und zwar links ein acidophiler, in der Mitte ein neutrophiler, rechts ein basophiler.

verlieren (Karyolyse, Fig. 15 oben rechts) und dann zu Erythrocyten, speziell Normocyten und Megalocyten, werden. Eisenpräparate befördern diesen Neubildungsprozeß. Bei starker Inanspruchnahme des Knochenmarks, wie nach Blutverlusten und in Krankheiten, kommen leicht Erythroblasten oder jedenfalls unreife Erythrocyten in Zirkulation. Die unreifen Formen

werden, wie die Altersformen, daran erkannt, daß sie Polychromatophilie zeigen. In embryonalen Zeiten zirkulieren überhaupt nur Erythroblasten, die erst gegen das Ende der Fötalperiode durch Erythrocyten ersetzt werden; in diesen embryonalen Zeiten beteiligt sich auch die Leber und Milz an der Erythropoese.

Von den Leukocyten stammen die kleinen mononukleären, die Lymphocyten, aus den lymphatischen Apparaten und aus der Milz, sie gehen dort aus großen Lymphocyten hervor. Die Herkunft der großen mononukleären Leukocyten und Uebergangsformen ist noch umstritten, wahrscheinlich ist aber das Knochenmark ihre Bildungsstätte. Vom Knochenmark werden auch die polymorphkernigen neutrophilen, acidophilen und basophilen Leukocyten erzeugt, ihre Vorstufen sind dort die großkernigen Myelocyten (Fig. 15 unten), die gleichfalls mit verschieden färbbaren Granula versehen sind, so daß man auch neutrophile, acidophile und basophile Myelocyten unterscheidet. Als Mutterzelle all dieser granulierten Myelocyten gilt eine ungranulierte Form, der Myeloblast (Fig. 15 in der Mitte). Bei abnormer Reizung des Knochenmarks können alle diese Gebilde, mit reiferen Formen zusammen, in Zirkulation geraten, so daß das Blutbild ein äußerst vielfältiges wird, um so mehr, als unter Umständen auch noch eine weitere Art von Zellen, die sogenannten Plasmazellen und die Türkschen Reizungsformen im Blute erscheinen können.

Ueber die Herkunft der Blutplättchen ist noch nichts Sicheres bekannt, sie sollen sich im Knochenmark aus Knochenmarksriesenzellen abschnüren.

Zur Wiedererneuerung des Plasmas werden hauptsächlich Bestandteile der Nahrung verwendet, aber auch im Hunger kann durch Abgabe von Gewebsflüssigkeit mit gelösten Stoffen ein Ersatz geschaffen werden.

So ist dafür gesorgt, daß sich das Blut, trotz beständiger Abnutzung, immer wieder erneuern und seiner physiologischen Aufgabe gerecht werden kann.

Literatur. *Ueber das Gesamtblut:* **A. Rollett,** *Physiologie des Blutes, Hermanns Handbuch der Physiologie, Bd. IV, Teil I, S. 3, Leipzig 1880.* — **H. Boruttau,** *Blut und Lymphe, Nagels Handbuch der Physiologie des Menschen, Ergänzungsband S. 1, Braunschweig 1910.* — *Methodisches bei:* **H. Letsche,** *Methoden zur Aufarbeitung des Blutes in seine einzelnen Bestandteile, Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. V, S. 139, Berlin und Wien 1911.* — *Weitere Methoden in den Lehrbüchern der physiologischen Chemie.* — *Ueber physikalische Chemie des Blutes:* **H. J. Hamburger,** *Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften, zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden, Bd. I, S. 161, Bd. II, S. 1, Wiesbaden 1902 und 1904.* — **R. Höber,** *Physikalische Chemie des Blutes und der Lymphe, Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. II, Hälfte 2, S. 1, Jena 1909,* — **Determann,** *Die Viskosität des menschlichen Blutes, Wiesbaden 1910.* — *Methodisches bei:* **H. J. Hamburger** *in dem oben genannten Buche und bei* **L. Asher,** *Die Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden in der Physiologie, Tigerstedts Handbuch der physiologischen Methodik, Bd. I, Abteil. 2, S. 113, Leipzig 1908.* — *Ueber Morphologie des Blutes:* **P. Ehrlich und A. Lazarus,** *Die Anämie, I. Abteilung. Normale und pathologische Histologie des Blutes, Nothnagels Spezielle Pathologie und Therapie, Bd. VIII, S. 1, Wien 1898.* — **O. Naegeli,** *Blutkrankheiten und Blutdiagnostik, Leipzig 1912.* — *Ferner die Lehrbücher der klinischen Hämatologie.* — **A. Pappenheim,** *Atlas der menschlichen Blutzellen, Jena 1905.* — *Methodisches in den genannten Werken, in den Lehrbüchern der klinischen Untersuchungsmethoden und bei* **R. Reinert,** *Die Zählung der Blutkörperchen und deren Bedeutung für Diagnose und Therapie, Leipzig 1891.* — *Ueber Hämoglobin:* **W. Preyer,** *Die Blutkristalle, Jena 1871.* — **O. Cohnheim,** *Das Hämoglobin, Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. IX, S. 216 und 191, Braunschweig 1901.* — **F. Müller,** *Tierische Farbstoffe. I. Vorkommen und optische Untersuchung. II. Die respiratorischen Farbstoffe, Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. I, S. 654 und 662, Jena 1909.* — *Methodisches bei:* **K. Bürker,** *Gewinnung, qualitative und quantitative Bestimmung des Hämoglobins, Tigerstedts Handbuch der physiologischen Methodik, Bd. II, Abteil. 1, S. 68, Leipzig 1910.* — **W. Küster,** *Das Hämatin und seine Abbauprodukte. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 617, Berlin und Wien 1910.* — *Ueber Blutgase:* **C. Bohr,** *Blutgase und respiratorischer Gaswechsel. Nagels Handbuch der Physiologie des Menschen, Bd. I, Hälfte 1, S. 54, Braunschweig 1905.* — **A. Loewy,** *Die Gase des Körpers und der Gaswechsel. Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. IV, Hälfte 1, S. 10, Jena 1908.* — *Methodisches bei:* **C. Bohr,** *Die Gasarten des Blutes. Tigerstedts Handbuch der physiologischen Methodik, Bd. II, Abteil. 1, S. 1, Leipzig 1910.* — **F. Müller,** *Biologische Gasanalyse. Die Gewinnung und Analyse der Blutgase. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. III, S. 664, Berlin und Wien 1910.* — *Ueber Blutflüssigkeit:* **P. Morawitz,** *Blutplasma und Blutserum. Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. II, Hälfte 2, S. 70, Jena 1909.* — *Ueber Antikörper und biologischen Blutnachweis:* **C. Oppenheimer,** *Elemente der Immunitätslehre, Nagels Handbuch der Physiologie des Menschen, Bd. I, Hälfte 2, S. 609, Braunschweig 1909.* — *Verschiedene Beiträge von* **H. Sachs, C. Oppenheimer, L. Michaelis, K. Landsteiner,**

P. Th. ***Müller*** *in Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. 2, Hälfte 1, S. 275fg., Jena 1910. — Methodisches bei* ***L. Michaelis****, Die Methodik der Antikörper-Forschung für physiologische Zwecke, Tigerstedts Handbuch der physiologischen Methodik, Bd. II, Abteil. 1, S. 48, Leipzig 1910. —* ***Uhlenhuth****, Das biologische Verfahren zur Erkennung und Unterscheidung von Menschen- und Tierblut, Jena 1905. —* ***O. Leers****, Methoden und Technik der Gewinnung, Prüfung und Konservierung des zur forensischen Blut- bzw. Eiweißdifferenzierung dienenden Antiserums, Berlin 1908. — Ueber Blutgerinnung:* ***P. Morawitz****, Die Gerinnung des Blutes, Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. II, Hälfte 2, S. 40, Jena 1909. — Methodisches bei* ***P. Morawitz****, Die Blutgerinnung, Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. V, S. 223, Berlin und Wien 1911.— Vergleichende Biochemie des Blutes:* ***O. v. Fürth****, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere, S. 43, Jena 1903. — Zahlenangaben über Blut und seine Bestandteile:* ***H. Vierordt****, Anatomische, physiologische und physikalische Daten und Tabellen, 3. Aufl., Jena 1906. — Internationales Zentralorgan für Blut- und Serumforschung: Folia hämatologica (seit 1904) und Folia serologica (seit 1908). Herausgegeben und redigiert von A. Pappenheim, Jena.*

K. Bürker.

Blüte.

1. Begriffsbestimmung. 2. Blüten der Pteridophyten. 3. Blüten der Gymnospermen. 5. Blüten der Angiospermen: a) Allgemeines. b) Phylogenie der Angiospermenblüte. c) Ontogenie der Angiospermenblüte. d) Blütenachse. e) Perianthium. f) Androeceum. g) Gynoeceum.

1. Begriffsbestimmung. Wie alle terminologischen Begriffe, welche dem Sprachgebrauche des Volkes entlehnt sind, hat auch der Begriff „Blüte“ im Laufe der Zeit sehr verschiedene Definitionen erhalten. In Anlehnung an den volkstümlichen Gebrauch hat man zunächst die der sexuellen Fortpflanzung dienenden Organe der Angiospermen als Blüten bezeichnet und in dem Besitze solcher den Gegensatz zwischen „Phanerogamen“ und „Kryptogamen“ (Gleditsch 1764, Ventenat 1799) gesehen. Die Aufdeckung des entwickelungsgeschichtlichen Zusammenhanges dieser beiden Gruppen des Pflanzenreiches hat naturgemäß zu dem Bedürfnis geführt, den Begriff zu erweitern. Auf der einen Seite sah man das Charakteristische der Blüte in der Produktion von Geschlechtsorganen überhaupt (so Goebel 1884), in diesem Sinne spricht man beispielsweise heute noch von „blühenden Moosen“ u. dgl.; auf der anderen Seite führte die Homologisierung der Staub- und Fruchtblätter der Blütenpflanzen mit den Sporophyllen (sporentragenden Blättern) der Pteridophyten zu der Definition der Blüte als eines mit sporangientragenden Blättern besetzten Sprosses (Goebel 1882 und 1898, Coulter und Chamberlain, Karsten u. a.). Es kann kaum zweifelhaft sein, daß beide Definitionen wieder zu weit gehen. Im ersterwähnten Falle fällt jede morphologische Präzisierung der Blüte weg und der Ausdruck „Blüte“ wird eine rein biologische Bezeichnung, die morphologisch ganz heterogenes zusammengefaßt. Im zweiten Fall wird ein wesentliches Merkmal ganz fallen gelassen und das ist die Sexualität. Unter Festhaltung der Homologie der Staub- und Fruchtblätter mit den Sporophyllen der Pteridophyten werden wir doch die Bezeichnung Blüte erst dann anwenden können, wenn der sexuelle Dimorphismus in den Sporophyllen zum Ausdruck kommt und demgemäß die Blüte definieren als einen Sproß oder Sproßteil, dessen Blätter Fortpflanzungsorgane tragen, welche einen mit der geschlechtlichen Fortpflanzung im Zusammenhange stehenden Dimorphismus aufweisen (dem Sinne nach Sachs 1874, Eichler 1875, Engler, Pax, Velenovsky u. a.). Bei dieser Art der Definition sind Blüten charakteristische Organe der Blütenpflanzen (Anthophyta) und finden sich überdies unter den rezenten Pflanzen bei den Selaginellales. Daß die Sporophyllstände der isosporen Pteridophyten, also der lebenden Lycopodiales und Equisetales, in Anbetracht der schon erwähnten Homologie Vorstufen der Blütenbildung darstellen, ist klar.

In der Regel ist der Sproßteil, welcher als Blüte bezeichnet wird, ganz in den Dienst der Fortpflanzung getreten und entwickelt außer Organen, welche direkt oder indirekt mit der sexuellen Fortpflanzung zusammenhängen, keine weiteren; er zeigt infolgedessen begrenztes Wachstum, was die morphologische Abgrenzung der Blüte gegen andere Teile der Pflanze wesentlich erleichtert. Daß diese starke Herausdifferenzierung des zur Blüte gewordenen Sprosses erst relativ spät erfolgte, ist natürlich, daher findet sich bei phylogenetisch tiefstehenden Blütenpflanzen noch gelegentlich (z. B. Selaginella helvetica Abb. 2, Fig. 2) oder regelmäßig (z. B. Cycas) unbegrenztes Wachstum der Blütensprosse; wir können in solchen Fällen noch nicht von Blüten als morphologischen Gebilden, sondern nur von blühenden Stadien vegetativer Sprosse sprechen.

Einer kurzen Erörterung bedarf der Ausdruck „blühen“. Bei den meisten Angiospermen erscheint der Ausdruck einer weiteren Erklärung nicht bedürftig; man spricht von einem Aufblühen in dem Momente, in welchem die Blütenorgane, wenigstens zum Teile, zur vollkommenen Aus-

bildung gekommen sind und betrachtet das Stadium des Blühens (Anthese) als abgeschlossen in dem Momente, in welchem die Befruchtung wenigstens eingeleitet ist, was zumeist in dem Abfallen oder Absterben nicht mehr nötiger Organe zum Ausdruck kommt. Nicht immer ist aber die zeitliche Begrenzung des Blühens so leicht vorzunehmen. Bei vielen Gymnospermen beispielsweise erfolgt die Einleitung der Befruchtung erst zu einer Zeit, in der wir bei oberflächlicher Betrachtung schon den Eindruck der Fruchtbildung erhalten (bei **Ginkgo** beispielsweise beginnt die Befruchtung erst im Herbste, während wir den Eindruck des „Blühens" bei uns im Mai erhalten; bei Picea erfolgt die Befruchtung im Sommer, in einer Zeit, in welcher die Zapfen schon nahezu die definitive Fruchtgröße erlangt haben usw.). In solchen Fällen — und noch mehr bei Selaginella — bezeichnet daher nicht der Befruchtungsvorgang, sondern die Reife der Sporen und der diesen homologen Organe (z. B. Pollenkörner), den Abschluß jenes Stadiums, das man gewöhnlich als Blühen bezeichnet.

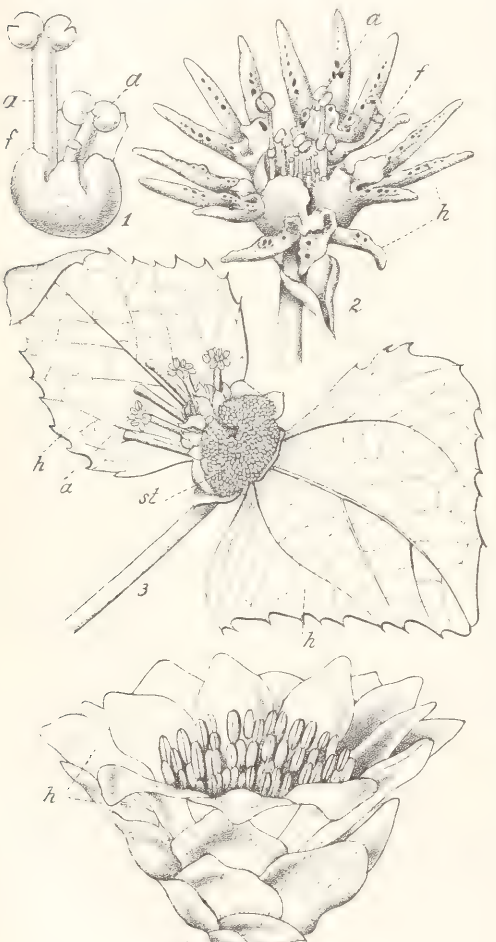


Abb. 1. Blütenähnliche Infloreszenzen. Fig. 1. Lemna trisulca. Fig. 2. Euphorbia globosa. Fig. 3. Dalechampia Roezliana. Fig. 4. Rhodaleia Championi. a männliche, f weibliche Blüten. h Hochblätter, st sterile Blüten. Fig. 1 und 2 vergrößert, 3 und 4 natürliche Größe. Fig. 1 nach Hegelmaier, 2 bis 4 Originale.

Es kann durch eine Vereinigung mehrerer Blüten zu einer Bildung kommen, welche im fertigen Zustande vollkommen den Eindruck einer Einzelblüte macht (zusammengesetzte Blüten, Pseudanthium-Bildung im Sinne Delpinos). Es ist dabei nicht an die monströse Verwachsung von Blüten zu denken, wie sie nicht selten, insbesondere bei manchen Zierpflanzen (Myosotis, Digitalis u. a.) vorkommt, sondern an die Umwandlung dichter Blütenstände zu Bildungen, die Einzelblüten ähneln und wie solche funktionieren. Diese Umwandlung ist mit einer Vereinfachung der einzelnen Blüte und mit Arbeitsteilung zwischen den Blüten der Infloreszenz verbunden. Die „Blüten" von Lemna (Abb. 1, Fig. 1) sind ein Beispiel solcher zusammengesetzter Blüten; die Infloreszenzen mancher Gymnospermen, Compositen, Hamamelidaceae (Rhodoleia Abb. 1, Fig. 4), Cornaceae (Cornus florida und suecica), Myrtaceae (Darwinia) und Umbelliferen, die Cyathien der Euphorbiaceen (Abb. 1, Fig. 2 u. 3) sind mehr minder weitgehende Annäherungen an solche. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Umbildungsprozeß mehrfach vor sich gegangen ist und eine Rolle bei der phylogenetischen Entwickelung von Blüten gespielt hat, die uns heute den Eindruck des Einheitlichen machen.

2. Blüten der Pteridophyten. Nach der oben gegebenen Definition finden sich schon bei den Pteridophyten Bildungen, die wir als Blüten bezeichnen müssen. Unter den lebenden Formen zeigen solche die Selaginellaceae. Hier haben wir — soweit rezente Pflanzen in Betracht gezogen werden — demnach den ursprünglichsten Blütentypus vor uns. Diese Blüten (Abb. 2, Fig. 1) sind ährenähnliche Bildungen von zumeist begrenztem Wachstume, welche nur aus fertilen Sporophyllen oder daneben an der Basis aus einigen vegetativen Blättern (sterile Sporophylle) bestehen. Von den Sporophyllständen anderer lebender Pteridophyten (Lycopodiaceae, Equisetaceae) sind sie nur graduell verschieden durch einen Dimorphismus der Sporangien, der insofern ein sexueller ist, als aus den Makrosporangien nur Sporen hervorgehen, welche weibliche Prothallien liefern, während die in den Mikro-

sporangien erzeugten Sporen männliche Prothallien ausbilden. Von den Blüten der Gymnospermen und Angiospermen, also der Blütenpflanzen im engeren Sinne des Wortes, sind die Selaginellaceae-Blüten verschieden dadurch, daß die Sporen, welche die Prothallien mit den weiblichen Geschlechtsorganen liefern, nicht in dauerndem Gewebeverbande mit den Sporangien bleiben, sondern sich aus ihnen loslösen.

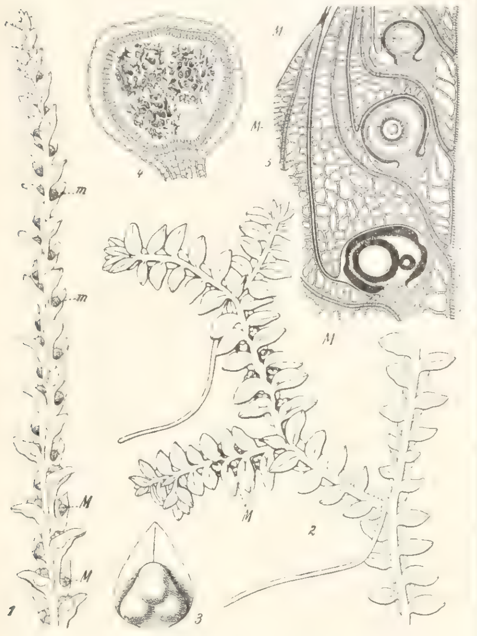


Abb. 2. Blüten und Blütenteile von Selaginella. Fig. 1. Blüte von Selaginella helvetica. Fig. 2. Blühender Sproß derselben mit weiterwachsenden Vegetationsspitzen. Fig. 3. Makrosporophyll mit Makrosporangium von Selaginella helvetica. Fig. 4. Makrosporangium von Selaginella inaequalifolia im Durchschnitt. Fig. 5. Stück einer Blüte von Selaginella rupestris im Längsschnitte. M Makrosporangien, m Mikrosporangien. Fig. 1 u. 2 etwas, die übrigen stark vergrößert. Fig. 1 bis 3 Originale, 4 nach Sachs, 5 nach Lyon.

Die Sporophylle, welche je 1 Mikrosporangium tragen, heißen Mikrosporophylle und sind homolog den Staubblättern; die je 1 Makrosporangium (Abb. 2, Fig. 4) erzeugenden Sporophylle heißen Makrosporophylle (Abb. 2, Fig. 3) und sind vergleichbar den Fruchtblättern. Zumeist enthält jede Blüte Makro- und Mikrosporophylle, und zwar in der Regel in der Anordnung, daß die dem Boden zugewendeten Sporophylle Makrosporophylle sind. Eingeschlechtige Blüten kommen gelegentlich (z. B. bei Selaginella Martensii, Selaginella pectinata (Goebel), Selaginella helvetica (Wettstein) u. a. vor. Eine sehr bemerkenswerte Annäherung an die Blüten der Anthophyten zeigen einzelne Selaginella-Arten insofern, als die Makrosporen infolge spezieller mechanischer Einrichtungen die Sporangien nicht verlassen, sondern die Befruchtung der in ihnen entstehenden Archegonien zu einer Zeit erfolgt, in welcher die Sporen noch im Sporangium eingeschlossen sind (Selaginella Apus und Selaginella rupestris Abb. 2, Fig. 5).

Bei fossilen Pteridophyten sind Blüten von ähnlichem Bau, wie bei Selaginella, mehrfach zu konstatieren, so bei den Lepidodendraceae, Sigillariaceae, Calamariaceae; bei den letzteren waren die Quirle fertiler Sporophylle oft mit solchen steriler Blätter abwechselnd.

3. Blüten der Gymnospermen (Abb. 3 bis 6). Die Blüten der Gymnospermen sind denen der Pteridophyten vollkommen homolog. Die Pollen- oder Staubblätter entsprechen den Mikrosporophyllen, die Fruchtblätter den Makrosporophyllen. Der Unterschied liegt vor allem darin, daß die Makrosporen und die aus ihnen hervorgehenden, der Geschlechtsgeneration, dem Gametophyten (vgl. den Artikel „Fortpflanzung“ der Pteridophyten entsprechenden Teile in innigstem histologischem Verbande mit den Makrosporangien bleiben und dadurch das entsteht, was man eine Samenanlage nennt. Die phylogenetische Ableitung der Gymnospermenblüte von der der Pteridophyten bereitet daher keine prinzipiellen Schwierigkeiten, nur ist zu beachten, daß als Vorläufer der Gymnospermen nicht die Selaginellaceae in Betracht kommen, sondern die fossile Gruppe der Cycadofilicinae, welche den rezenten Farnen (Filicinae) am nächsten stehen (vgl. den Artikel „Fossile Zwischenformen zwischen Farnen und Gymnospermen“).

Von den Blüten der Angiospermen unterscheiden sich die der Gymnospermen dadurch, daß die Fruchtblätter niemals ganz geschlossene Fruchtknoten bilden, den Zutritt zu den Samenanlagen offen lassen, ja häufig ganz oder nahezu ganz zur Bildung der Samenanlagen aufgebraucht sind. Narben fehlen dementsprechend. Die Samenanlagen enthalten noch ein deutliches, vielzelliges Gewebe, welches den Prothallien der Pteridophyten homolog ist, als „primäres Endosperm“ bezeichnet wird und in der Regel typische, wenn auch reduzierte Archegonien ausbildet.

Die Gymnospermenblüten sind meist wenig auffallende Bildungen, was mit dem Mangel jeglichen Schauapparates in Zusammenhang steht: die meisten Gymnospermen sind windblütig (anemophil), bei den wenigen insektenblütigen (entomo-

philen) Formen (Gnetinae) ist der Schauapparat noch wenig ausgebildet. Alle Gymnospermenblüten sind eingeschlechtig; ebenso in der Regel die ganzen Infloreszenzen. Andeutungen einer Zwitterigkeit der Infloreszenz finden sich — abgesehen von monströsen Bildungen — bei den Gnetinae.

Von relativ einfachem, d. h. leicht aufklärbarem Baue sind die männlichen Blüten (Abb. 3); je nach der Beschaffenheit der Achse und der Pollenblätter sind sie von kätzchenähnlichem oder zapfenähnlichem Aussehen. Sie bestehen nur aus Pollenblättern, die schraubig oder quirlig angeordnet sind, oder (häufiger) überdies am Grunde aus einigen sterilen Blättern, welche im Knospenzustande schützend die Blüte einhüllen und als Perianthblätter (S. 89) bezeichnet werden können. Bei den großen männlichen Blüten der Cycadinae (Abb. 3 Fig. 1) finden sich häufig am Grunde und am Ende sterile Pollenblätter, die den Eindruck von Hemmungsbildungen machen, jedoch auch mechanische Funktionen haben dürften. Die Zahl der Pollenblätter in einer Blüte ist sehr verschieden; am größten ist sie bei den Cycadinae, wo sie mehrere Hundert betragen kann (Aehnlichkeit mit den Sporophyllen der Farne); am kleinsten bei den Gnetinae, wo sie bis auf 1 sinkt (Abb. 3 Fig. 5 und 10); die beiden Extreme sind durch eine nahezu lückenlose Reihe von Zwischenformen verbunden. Die Pollenblätter sind entweder schuppenförmig und tragen die

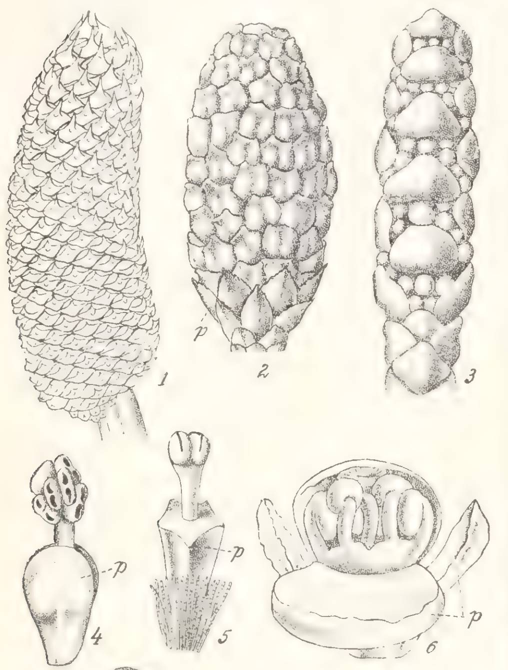


Abb. 3. Männliche Blüten von Gymnospermen. Fig. 1. Macrozamia. Fig. 2. Abies alba. Fig. 3. Cupressus sempervirens. Fig. 4. Ephedra fragilis. Fig. 5. Gnetum latifolium. Fig. 6. Welwitschia Bainesii. Fig. 7 bis 10. Einzelne Staubblätter und zwar Fig. 7 Macrozamia, Fig. 8 Cryptomeria, Fig. 9 Picea excelsa, Fig. 10 Gnetum Gnemon. p Perianthblätter. Fig. 1 verkleinert, alle anderen vergrößert. Fig. 1 bis 3, 7 bis 9 Originale, 4 nach Stapf, 5 nach Blume, 6 nach Hooker, 10 nach Karsten.

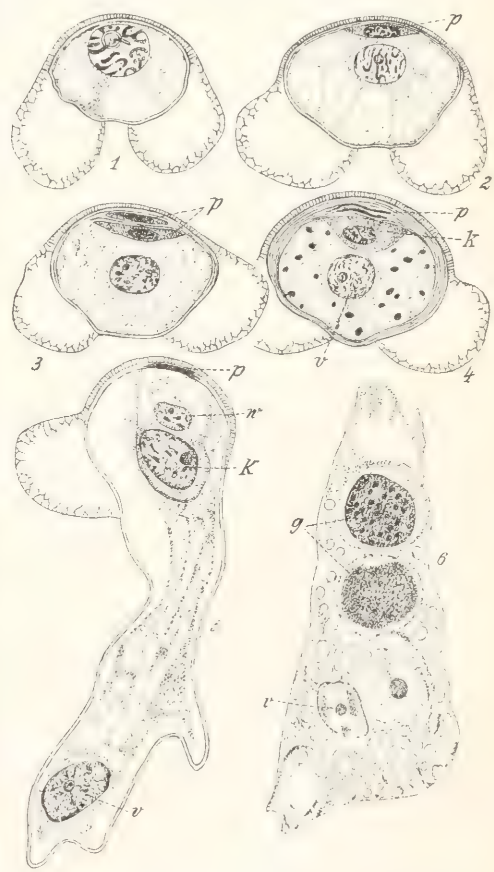


Abb. 4. Pollenkorn und Teilungsvorgänge in demselben bis zum Austreiben des Pollenschlauches von Pinus Laricio. p sterile Prothalliumzellen, k Körperzelle, v Pollenschlauchkern, w Wandzelle, g Spermakerne. Stark vergrößert. Nach Coulter und Chamberlain.

Pollensäcke (Homologa der Sporangien der Farne) auf der Unterseite (viele Cycadinae, Abb. 3, Fig. 7), oder sie sind schildförmig (Zamia, Taxus) oder sie nähern sich in der Form mehr oder minder den Pollenblättern (Staubgefäßen) der Angiospermen durch Reduktion der Pollensäcke bis auf 2, durch stielartige Ausbildung des basalen Teiles (Filament) und durch Rückbildung des sterilen Blattendes.

Die Pollensäcke öffnen sich durch Längs- oder Querrisse, wobei die äußerste Zellschicht der Wand mechanisch wirksam ist. Die Verbreitung der Pollenkörner erfolgt durch den Wind, nur bei einigen Gnetinae durch Insekten. Geringe Größe der Pollenkörner und trockene Oberfläche der Membran begünstigen die Verbreitung durch den Wind; ob gewisse blasige, lufterfüllte Anhängsel, wie sie an den Pollenkörnern zahlreicher Coniferen sich finden, als Anpassungen an den Lufttransport zu deuten sind, ist durchaus unsicher. Die Pollenkörner (Abb. 4) sind anfangs einzellig; vor der Befruchtung entstehen in ihnen zunächst in der Regel 1 bis 2 bald verkümmernde Zellen, welche (p) mit den sterilen Zellen der männlichen Prothallien der Pteridophyten homolog sind, ferner entsteht ein Zellkern, welcher in den bei der Befruchtung austreibenden Pollenschlauch eintritt, der „vegetative“ oder „Pollenschlauchkern“ (v), endlich die „antheridiale“ oder „Körperzelle“ (k), welche nach Abgabe einer sich nicht weiter entwickelnden Zelle, der „Wand-“ oder „Stielzelle“ (w) sich in zwei Zellen teilt, die als Spermatozoiden oder Spermakerne (g) bei der Befruchtung eine Rolle spielen. Viele, z. T. phylogenetisch sehr bemerkenswerte, z. T. allerdings noch nicht geklärte, Abweichungen von diesem Verhalten sind schon bekannt geworden, z. B. eine große Zahl von Körperzellen und Spermatozoiden bei Microcycas. Von den im Pollenkorn entstehenden Zellen sind meist nur die sterilen Prothalliumzellen von Membranen umgeben.

Viel mannigfaltiger sind die morphologischen Verhältnisse der weiblichen Blüte (Abb. 5). Am einfachsten ist der Sachverhalt bei den Cycadinae. Bei Cycas entwickelt der Stamm zeitweise Fruchtblätter; er wächst dann weiter und kann wieder vegetative Blätter treiben; die Blüte ist hier nicht einmal etwas scharf umgrenztes. Die Homologie der Fruchtblätter mit den vegetativen Blättern und demnach mit Sporophyllen ist evident; sie besitzen einen gefiederten oder gezähnten sterilen Endabschnitt und tragen die Samenanlagen im basalen Teile an den Flanken. Bei den anderen Cycadinae sind die weiblichen Blüten zapfenähnliche Gebilde mit begrenz-

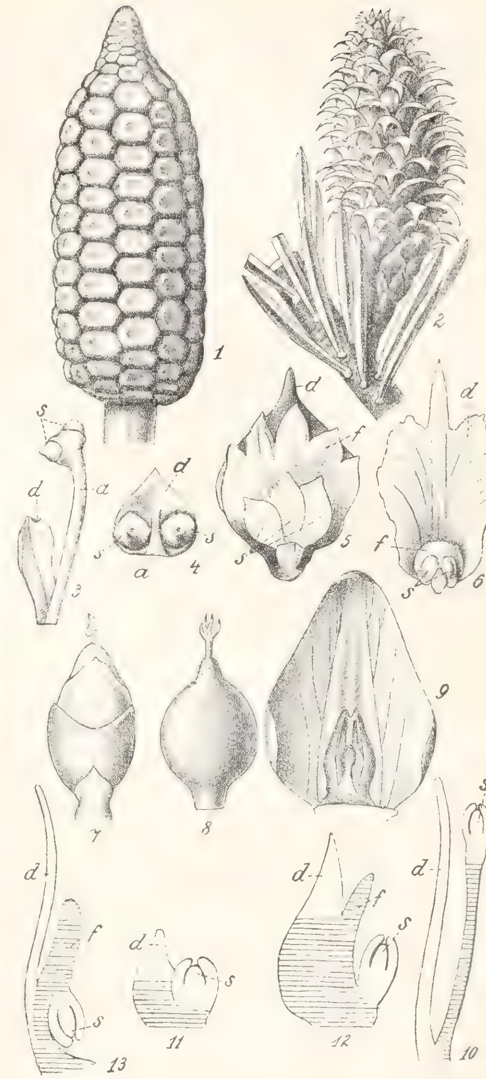


Abb. 5. Weibliche Blüten von Gymnospermen. Fig. 1. Weibliche Blüte von Zamia muricata. Fig. 2. Weiblicher Blütenstand von Abies alba. Fig. 3 bis 9. Weibliche Blüten und zwar Fig. 3 von Ginkgo, Fig. 4 von Cephalotaxus, Fig. 5 von Cryptomeria, Fig. 6 von Larix, Fig. 7 von Ephedra, Fig. 8 von Gnetum, Fig. 9 von Welwitschia. Fig. 10 bis 13. Schematische Längsschnitte der weiblichen Blüten und zwar Fig. 10 von Ginkgo, Fig. 11 von Cephalotaxus, Fig. 12 von Cryptomeria, Fig. 13 von Larix. d Deckblätter oder Deckschuppen, s Samenanlagen, a Achsenbildungen (in Fig. 10 bis 13 schraffiert), f Fruchtschuppen. Fig. 1 verkleinert, Fig. 2 natürliche Größe, alle anderen vergrößert. Nach Wettstein.

tem Achsenwachstume (Abb. 5, Fig. 1); sie bestehen aus zahlreichen Fruchtblättern, welche von den sterilen Blättern stärker ab-

weichen und je 2 Samenanlagen, rechts und links am Grunde des schuppen- oder schildförmigen Endteiles, der manchmal noch Rudimente von Fiederchen zeigt, tragen. Bei den übrigen Gymnospermen stehen die weiblichen Blüten in den Achseln von Deckblättern (Deckschuppen, Abb. 5 d in Fig. 3 bis 6, 10 bis 13), nur selten vereinzelt, meist zu Infloreszenzen vereint. Sie bestehen bei den lebenden Gymnospermen — mit Ausnahme der Gnetinae — nur aus Fruchtblättern, deren Zahl sehr verschieden ist; sie beträgt 1 bei vielen Taxaceae, Cupressaceae, bei den Araucarieae, Gnetinae, 2 bei den Ginkgoinae, den meisten Abietaceae, bei einem Teile der Taxaceae und Cupressaceae, sie ist größer als 2 bei den Taxodioideae, oft sehr groß bei den Cupressaceae (Cupressus). Das Fruchtblatt ist ganz oder nahezu ganz zur Bildung der Samenanlage verbraucht oder es erscheint als schuppen- oder wallartiges Gebilde am Grunde der Samenanlage oder endlich, es umgibt als Hülle einen Teil der Samenanlage (Gnetinae), ohne dieselbe ganz einzuschließen. Bei den Coniferen kommt es vielfach zur Entstehung von schuppenförmigen oder wulstförmigen Achsenbildungen zwischen Deckblatt und Samenanlage (Fruchtschuppen, Fruchtwülste, Abb. 5 f in Fig. 5 und 6, 11 bis 13), die insbesondere während der Samenreife auffallend hervortreten.

Bei den Gnetinae, speziell bei Ephedra finden sich an der Basis der weiblichen Blüte 1 bis 2 Paare steriler Blätter, welche als Perianthblätter bezeichnet werden können. Sonst finden sich außer den Fruchtblättern sterile Blätter im Innern der Blüte nur bei der fossilen Gruppe der Bennettitinae (Abb. 10). Die Blüten derselben weichen auch durch den Besitz eines deutlichen Perianthiums und durch eine, wenigstens angedeutete, Zwitterigkeit von den übrigen Gymnospermen ab. Die männlichen Blüten von Welwitschia (Abb. 3 Fig. 6) enthalten im Zentrum eine reduzierte Samenanlage. Es ist noch ungeklärt, ob dies die Andeutung einer Zwitterigkeit der Blüte ist, oder ob dies darauf zurückzuführen ist, daß der männlichen Blüte der morphologische Wert einer Infloreszenz zukommt.

Die ganzen weiblichen Blütenstände (vgl. Abb. 5, Fig. 2) vieler Coniferen haben eine äußerliche Aehnlichkeit mit den Sporophyllständen der Pteridophyten und den weiblichen Blüten vieler Cycadinae, was zu dem häufig hervortretenden Bestreben führte, diese Infloreszenzen als Einzelblüten aufzufassen. Diese Auffassung führte nicht bloß zu recht gekünstelten Hilfsauffassungen, sondern widersprach auch einem objektiven Vergleiche aller Gymnospermenblüten.

Die Samenanlagen der Gymnospermen (Abb. 6) stehen aufrecht oder werden durch nachträgliche Wachstumsvorgänge nach abwärts (d. h. gegen die Achse) gewendet. Sie bestehen zunächst aus einem zentralen Gewebe, dem Nucellus und aus 1 bis 2 denselben umhüllenden Integumenten, welche eine, meist relativ weite Mikropyle freilassen.

Diese Mikropyle, sowie eine bei mehreren Gruppen (Cycadinae, Ginkgoinae, Gnetinae) im oberen Teile des Nucellus auftretende Aushöhlung (Pollenkammer) dient der Aufnahme der Pollenkörner. Bei dem Auffangen der Pollenkörner, sowie bei dem Befruchtungsvorgang spielt die Ausscheidung eines Flüssigkeitstropfens (Pollinationstropfen), sowie nicht selten eine narbenartige Erweiterung des Integumentes eine Rolle; nach dem Eintritte des Pollenkornes wird sehr häufig die Mikropyle durch verschiedenartige Verschlußeinrichtungen verschlossen.

Im Innern des Nucellus erfährt eine Zelle eine Vierteilung und eine dieser Tochterzellen wächst bedeutend heran; lebhafte freie Kernteilung führt in ihr schließlich zu einem parenchymatischen Gewebe; dem „primären Endosperm“ (Abb. 6, e in Fig. 1 u. 3). Die beiden erwähnten Teile der Samenanlage lassen eine Homologisierung derselben mit dem Makrosporangium der Pteridophyten leicht zu. Der Nucellus entspricht dem Sporangium, die Zelle im Innern desselben, welche die erwähnte Vierteilung erfährt, der Makrosporenmutterzelle, die vier sich bildenden Tochterzellen den Makrosporen, das primäre Endosperm dem Prothallium. Die vollkommene Homologie ermöglicht nicht bloß die phylogenetische Ableitung der Blüte der Gymnospermen von der der Pteridophyten, sondern sie rechtfertigt es auch, wenn sehr häufig die Ausdrücke Makrospore, Prothallium usw. für die Teile der Blüte der Gymnospermen gebraucht werden.

Die Homologie mit den Pteridophyten tritt auch im weiteren Verlaufe der Entwickelung der Samenanlage hervor. Bei den meisten Gymnospermen entstehen im oberen Teile des primären Endosperms typische Archegonien (Abb. 6 a in Fig. 1 bis 3); nur bei den Gnetinae wird das Bild ein weniger klares, da hier bei mehreren Formen der feste Zusammenschluß der Endospermzellen im oberen Teile (Welwitschia, Gnetum-Arten) oder überhaupt fehlt (Gnetum-Arten) und die Eizellen frei zwischen den Endospermzellen sich befinden.

Die Archegonien (früher „Corpuscula“ genannt) besitzen je eine große Eizelle (die größte bekannte pflanzliche Eizelle ist die der Cycadee Dioon, welche 6 mm lang ist und einen Kern von 500 bis 600 μ Durch-

messer hat), je eine Bauchkanalzelle und einen aus 2 bis 4 Zellen, die durch Querwände in ebensoviel Zellreihen zerlegt werden können, bestehenden Halsteil. Die Zahl der Archegonien beträgt zumeist 2 bis 8, nur 1 Archegonium findet sich bei Torreya

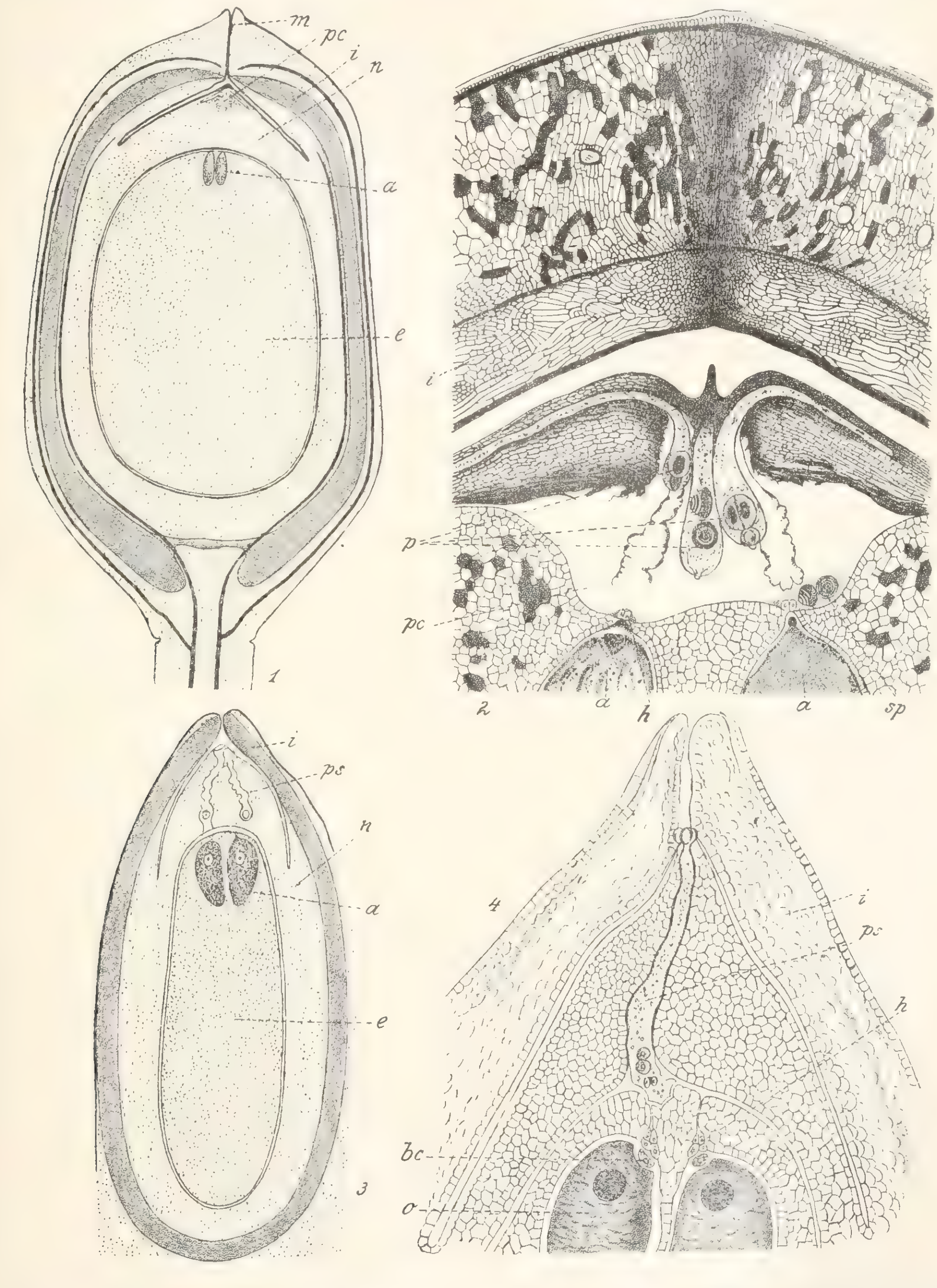


Abb. 6. Samenanlagenbau und Befruchtung von Gymnospermen. Fig. 1. Samenanlage von Dioon edule, längs durchschnitten, vergrößert. Fig. 2. Oberster Teil davon, stärker vergrößert. Fig. 3. Samenanlage von Pinus Laricio, längs durchschnitten, vergrößert. Fig. 4. Oberster Teil der Samenanlage von Pinus silvestris, längs durchschnitten, stärker vergrößert. i Integument, n Nucellus, e Endosperm, a Archegonien, m Mikropyle, pc Pollenkammer, p und ps Pollenschläuche, h Halsteil des Archegoniums, o Eizelle, bc Bauchkanalzelle, sp Spermatozoid. Fig. 1 bis 3 nach Coulter und Chamberlain, 4 nach Strasburger.

taxifolia, eine große Zahl (200 und mehr) bei Microcycas.

In phylogenetischer Hinsicht sehr beachtenswert ist das Verhalten der Pollenkörner vor der Befruchtung. Bei den Cycadinae und Ginkgoinae treibt das Pollenkorn eine schlauchartige Verlängerung (Abb. 6 Fig. 2 p) welche haustoriumartig in das Gewebe des Nucellus eindringt und der Befestigung, sowie der Ernährung des Pollenkornes dient; die Befruchtung selbst erfolgt durch Spermatozoiden, welche frei werden und schwimmend zu den Archegonien gelangen. Bei den übrigen Gymnospermen dient dieser Pollenschlauch direkt als Befruchtungsvermittler, da er — unter Beibehaltung des Wachstums durch den Nucellus — zu den Archegonien hinwächst. Dieser Funktionswechsel des Pollenschlauches ermöglichte den Uebergang von dem Befruchtungsmodus der Pteridophyten zu dem der Angiospermen.

4. Blüten der Angiospermen. 4a) Allgemeines. Die Blüten der Angiospermen zeigen eine außerordentliche Mannigfaltigkeit, die nicht bloß mit der verschiedenen Organisationshöhe der betreffenden Pflanzen, sondern auch mit zahlreichen Anpassungen im Zusammenhange steht. Bei keinem anderen Pflanzenteile haben sich so spezialisierte Anpassungen herausgebildet. Nicht nur Anpassungen an verschiedene Arten der Pollenübertragung und Befruchtung, sondern auch mannigfache Schutzeinrichtungen, Vorbereitung von Schutz- und Verbreitungsmitteln der Samen und Früchte kommen hier in Betracht. Die Besprechung der einzelnen Teile der Blüte speziellen Kapiteln vorbehaltend, seien hier nur einige Bemerkungen über den Bau der Blüten im allgemeinen vorausgeschickt.

Jede Blüte besteht, ihrer Natur als Sproß entsprechend, aus einem Achsenteile (Blütenboden, Torus, Receptaculum) und Blattgebilden. Letztere tragen entweder die sexuellen Fortpflanzungsorgane (Staubblätter, Pollenblätter oder „Staubgefäße“ einerseits, Fruchtblätter andererseits) oder sie umgeben die Sexualblätter und bilden die Blütenhülle (Perianthium). Es muß schon hier hervorgehoben werden, daß, wenn auch alle diese Teile sich auf Achsen-, oder Blattbildungen zurückführen lassen, sie doch im Laufe der Entwickelung zu so eigenartigen Organen geworden sind, daß die spezifischen Eigenschaften von sonstigen Achsen und Blättern vielfach verloren gegangen sind, so daß Versuche, ihre Teile mit Teilen jener zu homologisieren, fehlschlagen müssen.

Blüten, welche sowohl Pollen- wie Fruchtblätter enthalten, heißen zwitterig, monoklin, hermaphroditisch oder zweigeschlechtig; Blüten, welche nur männliche oder weibliche Sexualorgane enthalten diklin oder eingeschlechtig. Eingeschlechtigkeit kann ursprünglich sein oder durch Reduktion entstehen. Ueber die verschiedenen Spezialfälle der Geschlechterverteilung vgl. den Artikel „Bestäubung“, ferner P. Knuth, Handb. d. Blütenbiologie I. 1898.

Das Perianthium kann fehlen (nackte oder achlamydeische Blüten), was auch wieder ein ursprüngliches oder abgeleitetes Merkmal darstellen kann. Die manchmal gebrauchte Unterscheidung von „wesentlichen“ Blütenorganen (Pollen- und Fruchtblätter) und „unwesentlichen“, von „vollständigen“ Blüten (mit Perianth) und „unvollständigen“ ist wenig glücklich und ein Relikt aus einer Zeit rein formaler Betrachtungsweisen.

Die Blattgebilde der Blüte stehen entweder in schraubiger oder zyklischer Anordnung. Erstere Art der Anordnung in typischer Ausprägung ist seltener (azyklische Blüten). Als hemizyklisch bezeichnet man Blüten, deren Blattgebilde zum Teil zyklisch, zum Teil azyklisch stehen. Auch bei zyklischer Anordnung stehen zumeist die Teile eines Wirtels nicht ganz in gleicher Höhe, sondern lassen die bei schraubig gestellten Laubblättern herrschenden Stellungsverhältnisse erkennen, weshalb viele Wirtel als stark verkürzte Schraubengänge aufgefaßt werden können.

Bei azyklischen Blüten ist die Zahl der Blütenorgane häufig eine sehr wenig bestimmte.

Die Zahl der Wirtel einer Blüte ist sehr verschieden (1 bis 16), dabei aber für die meisten systematischen Gruppen sehr konstant. Am häufigsten sind 4 bis 5wirtelige Blüten (tetra- und pentazyklisch), bei denen 1 Wirtel auf die Fruchtblätter, 1 bis 2 Wirtel auf die Pollenblätter, 1 Wirtel auf die Blumenkrone und 1 Wirtel auf den Kelch entfällt. „Füllung“ der Blüten beruht nicht selten auf abnormer Vermehrung der Wirtelzahl (über andere Ursachen vgl. unten). Die Zahl der Glieder eines Wirtels ist ebenfalls außerordentlich verschieden (1 bis 30) und wird mit Recht bei Charakteristik der Familien stark verwendet (pentamere Blüten der Primulaceen, tetramere bei vielen Rubiaceen, trimere der Liliaceen, dimere der Fumariaceen usw.). Isozyklische oder euzyklische Blüten heißen solche, in denen die Zahl der Glieder in allen Wirteln dieselbe ist, andernfalls wird die Bezeichnung heterozyklisch angewendet; im letzteren Falle kann die abweichende Zahl auf Vermehrung oder Verminderung der Gliederzahl beruhen (Pleiomerie oder Oligomerie). Während bei manchen Angio-

spermen die Gliederzahl eines Wirtels sehr konstant ist, unterliegt sie bei anderen oft sehr großen Schwankungen und wird auch von äußeren Einwirkungen beeinflußt (z. B. Sempervivum); im allgemeinen variieren Blüten mit großer Gliederzahl leichter als solche mit kleiner. Auffallend ist die regelmäßige Verschiedenheit der Gliederzahl bei Blüten derselben Art, so bei Ruta graveolens und Monotropa Hypopitys, bei denen die Terminalblüten pentamer, die Seitenblüten tetramer sind, bei Begonia, deren männliche Blüten im Perianth häufig dimer, deren weibliche Blüten dagegen pentamer sind; auffallend ist auch das Schwanken der Gliederzahl bei manchen Familien, so bei Rubiaceen, Gentianaceen (Tetra- und Pentamerie).

Die Stellung der Organe einer Blüte zueinander ist am häufigsten derart, daß die Glieder eines Wirtels sich zwischen die des nächstfolgenden einfügen, mit ihnen „alternieren"; seltener sind sie superponiert oder opponiert. Diese Stellungsverhältnisse sind nicht bloß durch die Phylogenie der betreffenden Pflanze, sondern auch durch mechanische Faktoren, so durch Raumverhältnisse in der Blütenknospe bedingt.

Die Blüten weisen in bezug auf Stellung und Verteilung ihrer Organe sehr verschiedene Symmetrieverhältnisse auf: Blüten, welche sich durch mindestens 2 Ebenen in spiegelbildlich nahezu gleiche Hälften teilen lassen, werden aktinomorph, radiär oder strahlig genannt, solche, welche nur eine Symmetrieebene zulassen, als zygomorph oder bilateral symmetrisch bezeichnet, wobei sich je nach der Lage dieser möglichen Symmetrieebene median-, transversal- und schräg zygomorphe Blüten unterscheiden lassen. Bei der Bezeichnung einer Blüte als aktinomorph werden zumeist kleine Unregelmäßigkeiten, wie sie durch die Deckungsverhältnisse, verschiedenes Alter u. dgl. der Blütenorgane bedingt werden, vernachlässigt. Streng aktinomorph angelegte Blüten können durch nachträgliche Verschiebung und ungleiche Ausbildung der Blütenorgane zygomorph werden. Bei der deskriptiven Behandlung der Angiospermen werden zumeist die Begriffe aktinomorph und zygomorph nicht streng im geometrischen Sinne gebraucht, sondern zur Bezeichnung des Gesamtbildes der Blüte verwendet, so werden häufig Blüten als aktinomorph bezeichnet, deren Perianth als auffallendster Teil allein dieser Bezeichnung entspricht, als zygomorph werden auch Blüten benannt, deren Teile ursprünglich ganz aktinomorph angelegt werden usw. Blüten, die gar keine Symmetrieebene zulassen, nennt man asymmetrisch. Die nicht selten gebrauchten Bezeichnungen „regelmäßig" für aktinomorph und „unregelmäßig" für zygomorph sind recht unglücklich, da in gewissem Sinne die zygomorphe Blüte einen viel höheren Grad der Regelmäßigkeit darstellt als die aktinomorphe. Eine schärfere Präzisierung der für die Symmetrieverhältnisse der Blüte gebräuchlichen Ausdrücke versuchte Freyhold (Symmetrieverh. u. Zygomorph. d. Blüten. Progr. Eupen 1874). Bei zygomorphen Blüten kommt manchmal durch Torsion des Blütenstieles oder der Blütenachse eine Umkehrung der Blüte zustande (resupinate oder invers dorsiventrale Blüte).

Terminalblüten von Infloreszenzen sind verhältnismäßig selten zygomorph, im Gegenteile kommt es häufig vor, daß wirklich oder scheinbar endständige Blüten von Pflanzen, für die zygomorphe Blüten charakteristisch sind, aktinomorphen Bau annehmen (Pelorien, Abb. 7). Gelegentlich kommt es vor, daß auch Seitenblüten zygomorphblühender Arten aktinomorph werden; auch dann wendet man den Ausdruck Pelorien an (pelorische Rassen von Antirrhinum, Linaria u. a.).

Das gelegentliche Auftreten deutlich zygomorpher Blüten bei Pflanzen mit normal aktinomorphen Blüten nennt Velenovsky Geomorphie; Pelorien, welche in den Zahlenverhältnissen vom Typus abweichen, bezeichnete Penzig als Hemipelorien.

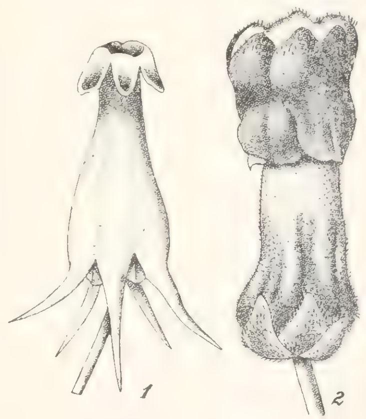


Abb. 7. Pelorien. Fig. 1 von Linaria vulgaris. Fig. 2 von Antirrhinum majus. Etwas vergrößert. Fig. 1 nach Velenovsky, Fig. 2 Original.

Die Umwandlung zygomorpher Blüten bei terminaler Stellung in Pelorien erweckt den Eindruck, daß die Zygomorphie durch mechanische Faktoren bedingt ist. Nur bis zu einer gewissen Grenze ist dies tatsächlich der Fall. Andererseits ist Zygomorphie in vielen Fällen zu einem mechanisch schwer

beeinflußbaren, ganze Gruppen von Angiospermen charakterisierenden und sehr funktionsgemäßen Merkmale geworden.

Die ganz unerschöpfliche Mannigfaltigkeit der Angiospermenblüte hängt damit zusammen, daß im Laufe der Entwickelung die verschiedensten Veränderungen im Blütenbau vor sich gegangen sind. Jeder einmal erreichte Blütentypus konnte zum Ausgangspunkte zahlreicher neuer Typen werden. Von diesen Veränderungen sind die wichtigsten: Vermehrung oder Verminderung der Zahl der Organe, Verbindung getrennter oder Trennung vereinigter Teile, Rückbildung oder Umwandlung von Organen.

Was die Vermehrung der Zahl der Organe anbelangt, so kann dieselbe in recht verschiedener Weise zustande kommen. Es sei zunächst dabei ganz abgesehen von jenen Fällen, in welchen eine Vermehrung einer Organkategorie durch entsprechende Umwandlung von Gliedern einer anderen erfolgt (z. B. Vermehrung der Petalen durch Korollinischwerden der Staubblätter bei „gefüllten" Blüten). Es kann zu einer Spaltung (Chorise) oder Verzweigung der Primordien von Organen kommen, die zunächst dazu führt, daß das Spaltungsprodukt noch unvollständig ist, während es allmählich den Bau des ganzen Organes annimmt.

Fälle einer solchen Vermehrung von Organen sind mit Sicherheit nachgewiesen (Staubblätter von Adoxa, Fruchtblätter von Kitaibelia u. a.). Häufig will man aber mit dem Ausdrucke Spaltung oder Verzweigung nichts anderes sagen, als daß man diesen Vorgang als Erklärung für die Tatsache annimmt, daß in einer Blüte eine größere Anzahl von Organen dort steht, wo bei verwandten Formen eine geringere Zahl sich findet. Ueber die Ursache dieser Erscheinung wissen wir in der Regel so gut wie nichts; es kann sich um eine Spaltung oder Verzweigung der Primordien handeln, es kann sich aber auch darum handeln, daß die Zahl der aus einem Gewebe hervorgehenden Organe einer Kategorie überhaupt nicht bestimmt ist, sondern die Zahl und Anordnung durch Gestalts- und Raumverhältnisse in der Knospe bedingt werden (Goebel); es kann sich auch um einen jener anderen Vorgänge handeln, die jetzt allgemein als Mutation zusammengefaßt werden. Es ist darum zweckmäßig, die Bezeichnungen Spaltung oder Verzweigung nur für jene Fälle zu verwenden, in welchen eine verschieden weitgehende Teilung der Primordien tatsächlich nachgewiesen wurde und für alle anderen in ihren Ursachen noch unklaren Fälle einen indifferenten Ausdruck zu gebrauchen. In diesem Sinne kann das Wort Dedoublement oder Multiplikation Verwendung finden.

Die hier gegebene Präzisierung des Wortes Dedoublement deckt sich nicht ganz mit der üblichen Auffassung, welche in allen Fällen Spaltung der Anlagen annimmt und für jene Fälle, in welchen sich eine solche Spaltung absolut nicht nachweisen läßt, dieselbe in ein früheres, der Beobachtung unzugängliches Stadium verlegt (kongenitales Dedoublement Payers).

Eine Verminderung der Zahl der Organe kann — abgesehen von dem noch zu besprechenden Ausfalle — auch durch mehr minder weitgehende „Verwachsung" eintreten. Auch hier sind die Vorgänge nicht immer gleicher Art; es gibt eine wirkliche Verwachsung von Organen, wobei eine Verschmelzung getrennt angelegter Primordien erwiesen werden kann (z. B. Blätter der Oberlippe von Lamium), es kommt andererseits vor, daß getrennt bleibende Primordien durch Wachstum der unter ihnen gelegenen Gewebe gemeinsam emporgehoben werden, wie es bei zahlreichen sympetalen Corollen der Fall sein dürfte („kongenitale" Verwachsung). Čelakovský hat für diese verschiedenen Fälle der Verringerung der Gliederzahl den Terminus „negatives Dedoublement" geschaffen, womit er andeuten wollte, daß es ohne genaue Untersuchung nicht immer zu entscheiden ist, ob eine mehr minder weitgehende Verbindung von Gliedern eine beginnende Trennung oder eine Vereinigung ist. — Auch weitgehende „Verwachsung" von Gliedern verschiedener Wirtel kommt vor.

Ein vollständiger Ausfall von Gliedern ist nicht selten, ja, in ganzen großen Entwickelungsreihen läßt sich eine fortschreitende Vereinfachung der Blüte durch Ausfall von Gliedern konstatieren (Čelakovskýs „Reduktionsgesetz der Blüte"); dies betrifft insbesondere häufig das Gynoeceum und Androeceum und dürfte mit der fortschreitenden Sicherstellung der Fortpflanzung infolge Spezialisierung des Bestäubungsvorganges zusammenhängen. Der Ausfall geht entweder schrittweise vor sich und führt zunächst zur Reduktion (Verkümmerung oder Abortus), dann erst zum vollständigen Ausfalle oder Ablast des Organes oder der letztere tritt sprungweise sofort ein.

Umwandlungen von Organen, verbunden mit Funktionswechsel sind sehr häufig; Staubblätter können zum Teile (z. B. Cannaceae) oder ganz petaloid (korollinisch) werden (Blütenfüllung, Entstehung der Korolle aus Staubblättern im Lauf der Phylogenie), Kelchblätter die Beschaffenheit von Kronenblättern annehmen (Kalykanthemie) usw. Seltener ist ein solcher Funktionswechsel bei den Geschlechtsblättern; Samenanlagen tragende Pollenblätter finden sich regelmäßig bei Sempervivum tectorum, Pollensäcke

tragende Fruchtblätter sehr häufig bei Paeonia Moutan; Umwandlung von Staubblättern in Fruchtblätter oder umgekehrt im Laufe der Ontogenie wurde bei Salix, Humulus u. a. beobachtet.

Umbildung irgend eines Blütenteiles in eine blumenkronartige Bildung nennt man allgemein Petaloidie, in eine kelchartige Bildung Sepaloidie. Monströse Veränderungen von Blüten, die mit Vermehrung von Organen, Auflösung von Vereinigungen, häufig auch mit Vergrünungen verbunden sind, nennt man Antholysen (häufig in gefüllten Blüten).

Di- beziehungsweise Polymorphismus der Blüten ist zumeist der Ausdruck einer Arbeitsteilung. Sehr häufig ist dieser Dimorphismus ein sexueller; die in dieser Hinsicht herrschende Mannigfaltigkeit ist in dem Artikel „Bestäubung“ erörtert worden. Manchmal ist der sexuelle Dimorphismus mit einer so starken Veränderung des ganzen Blütenbaues verbunden, daß sogar die Sicherstellung der systematischen Zusammengehörigkeit Schwierigkeiten bereitet, so hat man lange Zeit die geschlechtlich verschiedenen Formen der Gattung Catasetum (Orchideae) auf verschiedene Gattungen verteilt, denen die Namen Catasetum, Myanthus und Monachanthus beigelegt wurden.

In vielen reichblütigen Infloreszenzen übernehmen einzelne Blüten die Funktionen des Schauapparates oder erhöhen die Wirksamkeit desselben und werden infolgedessen von den anderen Blüten verschieden (Randblüten der Compositen, „Mohrenblüten“ von Daucus, Endblüten von Muscari-Arten, Basalblüten der Orchidee Renanthera Lowii, periphere Blüten bei Umbelliferen, Dipsacaceen, Caprifoliaceen u. a.); nicht selten ist mit dieser morphologischen Änderung Sterilwerden verbunden.

Ein Polymorphismus der Blüten steht nicht selten mit dem Entwickelungszustande der Pflanze, beziehungsweise mit der Änderung der Lebensbedingungen während der Ontogenese im Zusammenhange, so sind manchmal die Erstlingsblüten in Form, Farbe und Größe von den später zur Entwickelung kommenden verschieden (Viola-, Streptocarpus-Arten); Viola-, Oxalis-, Lamium-Arten entwickeln häufig auf demselben Individuum zu verschiedenen Zeiten verschiedene Blüten, so außer chasmogamen (Perianthium voll entwickelt und sich öffnend) kleistogame Blüten (Perianthium reduziert und sich nicht öffnend). Dieser Dimorphismus kann auch zur Bildung von Rassen führen, die nur durch die Blütenbildung verschieden sind, so gibt es bei Lamium amplexicaule neben einer Form mit dimorphen (chasmogamen und kleistogamen) Blüten eine konstant kleistogame Rasse; Pflanzen,

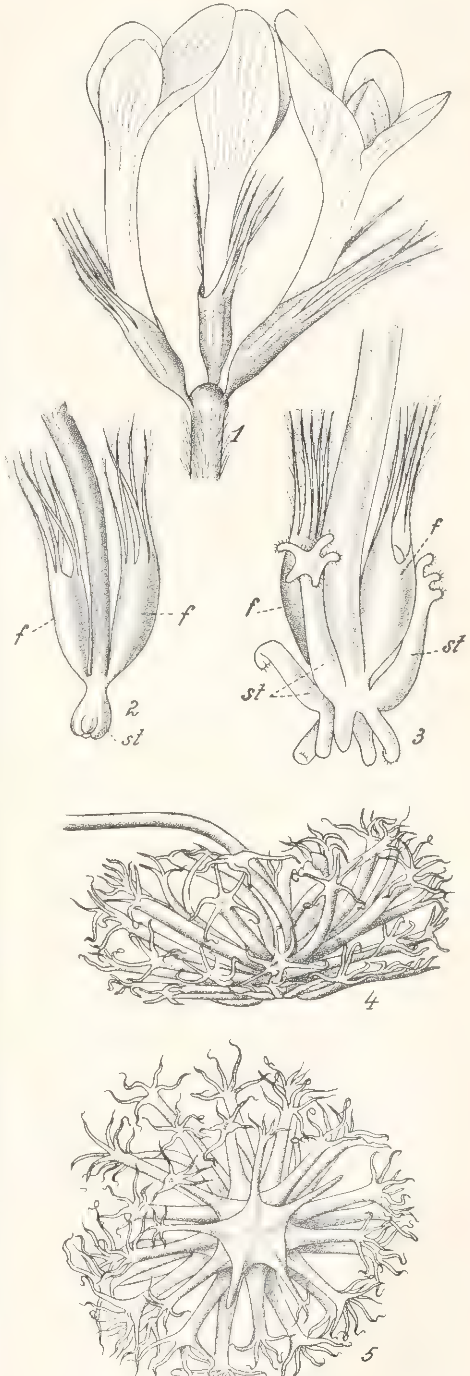


Abb. 8. Dimophismus der Blüten von Trifolium subteraneum. Fig. 1. Ganze Infloreszenz, blühend. Fig. 2 und 3. Nach abwärts gekrümmte Infloreszenzen mit jungen Früchten oder Fruchtknoten (f) und dem Beginn der Entwicklung der sterilen Blüten (st). Fig. 4. Vollkommen ausgebildeter Fruchtstand von der Seite; Fig. 5 von oben gesehen. Etwas vergrößertes Original.

welche in einem Gebiete mit sehr wechselnden Blütenfarben vorkommen, zeigen in einem anderen eine bestimmte Färbung u. dgl. m.

Ein sehr bemerkenswerter, mit der Verankerung der Früchte im Boden im Zusammenhang stehender Blütendimorphismus findet sich bei Trifolium subteeraneum (Abb. 8). Jede Infloreszenz entwickelt nur wenige fertile Blüten (Fig. 1). Nach dem Abblühen krümmen sich die Infloreszenzstiele dem Boden zu und zu gleicher Zeit entstehen an dem Vegetationsscheitel zahlreiche sterile Blüten (Fig. 2 und 3 st), welche schließlich zu ankerähnlichen Bildungen werden, die die Fruchtkelche rings umgeben.

Zu dem Zwecke einer präzisen Charakteristik der wichtigsten morphologischen Verhältnisse der Blüte, wie eine solche insbesondere bei vergleichenden Betrachtungen unentbehrlich ist, bedient man sich der Blütendiagramme und Blütenformeln. Daß beide zugleich ein vorzügliches Mittel für die pädagogische Behandlung der Blütenmorphologie und der Systematik darstellen, liegt auf der Hand. Als Diagramme (Abb. 9) bezeichnet man Projektionen der Blüte auf eine zu ihrer Längsachse senkrechte Ebene, in welche die einzelnen Teile durch konventionelle einfache Figuren eingezeichnet werden. Zahl und Anordnung der Blütenteile, gegenseitige Verbindung derselben, Symmetrieverhältnisse u. dgl. lassen sich in einem Diagramme gut ersichtlich machen. Man unterscheidet empirische Diagramme, die einfach den Tatbestand darstellen und theoretische Diagramme, in welchen die vom Autor gegebene Deutung des Tatbestandes zum Ausdrucke kommt (Abb. 9). Die umfassendste Behandlung hat die blütenmorphologische Diagrammatik durch Eichler erfahren (Blütendiagramme, 2 Bde., Leipzig 1875 und 1878). Blütenformeln, wie solche von Grisebach (1854) eingeführt wurden, bringen viel weniger zum Ausdrucke als Diagramme, haben aber diesen gegenüber den Vorzug leichteren typographischen Herstellens. In diesen Formeln wird jede Organkategorie der Blüte durch einen Buchstaben bezeichnet (K = Kelch, C = Korolle, P = Perigon, A = Androeceum, G = Gynoeceum). Beigesetzte Indices deuten die Zahl der Glieder eines Wirtels an; eigene Zeichen (∗ und ↓) geben die Symmetrieverhältnisse, andere die Ober- oder Unterständigkeit des Fruchtknotens, Klammern die „Verwachsung“ von Gliedern an u. dgl. mehr. So lautet beispielsweise die Blütenformel für eine Umbellifere: $\ast\ K_5C_5A_5G_{\overline{(2)}}$, für eine Primula: $\ast\ K_{(5)}\ [C_{(5)}\ A_5]\ G_{\underline{(5)}}$, für eine Viola: $\downarrow K_5C_5A_5G_{(3)}$ usw.

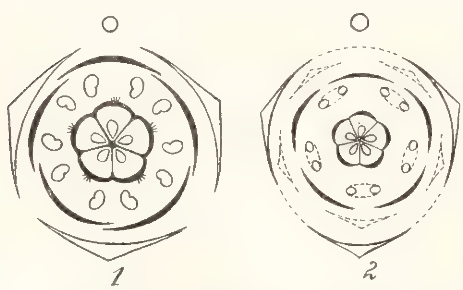


Abb. 9. Empirisches (Fig. 1) und theoretisches (Fig. 2) Diagramm der Blüte von Adoxa Moschatellina nach Eichler.

4b) Phylogenie der Angiospermen-Blüte. Eine Frage von größter Tragweite für das Verständnis des ganzen Pflanzenreiches überhaupt und für die Klarstellung der Morphologie der Angiospermenblüte ist die Aufklärung der phylogenetischen Herkunft derselben. Man hat sich bis in die jüngste Zeit verhältnismäßig wenig mit dieser Frage beschäftigt, was zum Teile damit zusammenhängt, daß man die zapfenähnlichen Infloreszenzen der Coniferen für einzelne Blüten hielt und darum die morphologischen Unterschiede zwischen der Angiospermen- und der Gymnospermenblüte unterschätzte, zum Teile darin seine Erklärung findet, daß erst in jüngster Zeit die Kenntnisse von dem Baue der Sexualorgane der Blütenpflanzen so umfassende wurden, daß sie bei dem Vergleiche eine entscheidende Rolle spielen können.

Nur die Frage nach der Herkunft der Korolle wurde mehrfach diskutiert, da diese allen Gymnospermen fehlt, und ihr Besitz dasjenige ist, was zunächst bei Betrachtung der Angiospermenblüte auffällt. Vielfach hat man angenommen, das Perianthium überhaupt, mithin auch die Korolle, sei aus Hochblättern, die im Zusammenhange mit der Übernahme neuer Funktionen eine entsprechende Umgestaltung erfuhren, hervorgegangen; nach A. P. de Candolle, Naegeli und Drude sind die Perianthblätter verschiedenen Ursprungs, die Kelchblätter auf Hochblätter, die Korollblätter dagegen auf Staubblätter zurückzuführen; nur Kelakovský (1900) hat das ganze Perianthium auf umgebildete Pollenblätter zurückgeführt. Es soll auf diese Teilfrage noch bei Besprechung der Phylogenie der ganzen Blüte zurückgekommen werden.

Daß der Typus der Angiospermen vom Typus der Gymnospermen abzuleiten ist, kann kaum bezweifelt werden; selbstverständlich kann es sich dabei nicht um eine Ableitung der heutigen Angiospermen von den rezenten Gymnospermen handeln. Tatsächlich kennen wir im ganzen Pflanzenreiche außer dem Typus der Gymnospermen keinen, an den wir den der Angiospermen irgendwie anknüpfen könnten.

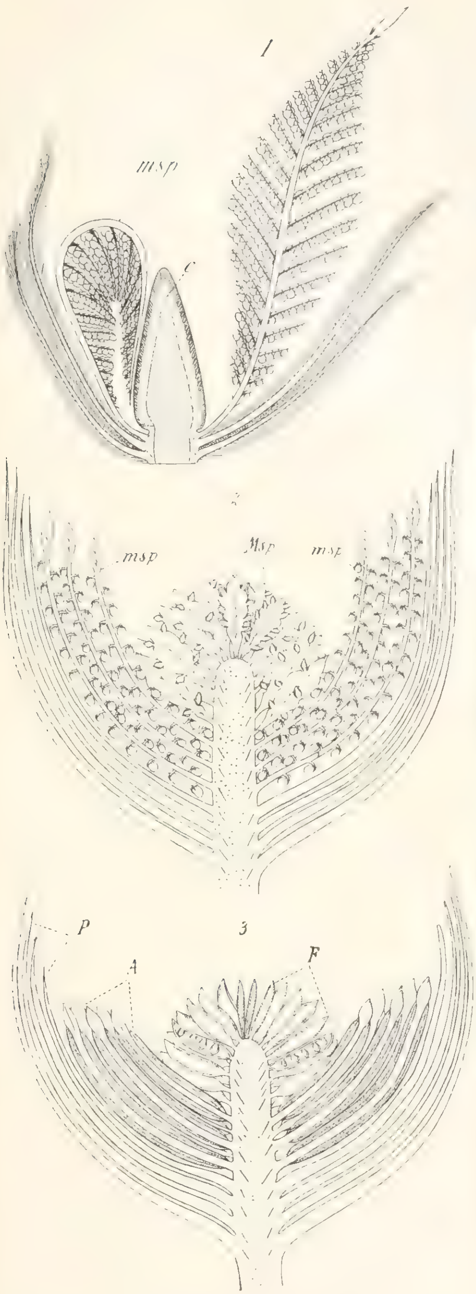


Abb. 10. Hypothetische Zwischenform (Fig. 2) zwischen der Blüte der Bennettitinae (Fig. 1) und den Blüten der Angiospermen (Fig. 3) nach Arber und Parkin. Die Blüte der Bennettitineae zeigt einen zentralen Zapfen (c) mit Fruchtblättern, die je eine endständige Samenanlage tragen, farnblattähnliche Mikrosporophylle (msp) und Perianthblätter. Die hypothetische Zwischenform (Fig. 2) zeigt die Umwandlung der Fruchtblätter (Msp) in apokarpe einblätterige Fruchtknoten (F) und die Umwandlung der Mikrosporophylle (msp) in die Staubblätter (A).

In bezug auf die Art der Ableitung gehen aber die Meinungen weit auseinander. Insbesondere stehen sich heute zwei Anschauungen gegenüber. Die eine, gegenwärtig hauptsächlich durch E. Hallier, Bessey, Wieland, Arber und Parkin vertreten, sieht die relativ ursprünglichsten Angiospermen in den Polycarpicae; die andere knüpft entweder praktisch in der Gestalt des Systems oder auf Grund bestimmter Deutungsversuche an die Gymnospermen die Monochlamydeae an; als Vertreter dieser Richtung seien u. a. Warming, Drude, Nawaschin, Engler, Coulter und Chamberlain, Wettstein genannt. Es sollen zunächst die beiden Anschauungen kurz dargelegt werden.

Die eine Auffassung, welche die Polycarpicae (d. i. jene Reihe der Angiospermen, welche von bekannteren Familien die Magnoliaceae, Lauraceae, Ranunculaceae u. a. umfaßt) als die relativ ursprünglichsten Angiospermen ansieht (sie sei hier kurz „Euanthienlehre“ genannt, weil sie die Angiospermenblüte als ein auch ursprünglich einachsiges Gebilde deutet), stützt sich zunächst auf mehrere ursprüngliche Merkmale der Polycarpicae, so auf das häufige Vorkommen von Holzpflanzen, auf das Fehlen von Holzgefäßen bei Magnoliaceen und Trochodendraceen, auf die nicht seltene azyklische Anordnung der Blütenteile, auf die Unbestimmtheit in der Zahl der Organe, auf die häufige Apokarpie und die an die Cycadeen erinnernde marginale Plazentation. Sie bringt die Polycarpicae in Beziehungen zu einem Gymnospermen-Typus etwa vom Baue der fossilen Bennettitinae, der durch umfassende neuere Untersuchungen von Wieland klargestellt wurde. Diese Bennettitinae waren von cycadeenähnlichem Habitus, besaßen zwitterige (ob immer?) Blüten mit gefiederten Staubblättern und zahlreichen Pollensäcken und zahlreiche Fruchtblätter mit je einer endständigen Samenanlage. Den Uebergang von diesen Bennettitinaeblüten zu den Blüten der Polycarpicae sollen Uebergangsformen gebildet haben, welche Arber und Parkin in der in Abbildung 10 dargestellten Weise, Wieland in der in Abbildung 11 wiedergegebenen Art rekonstruierten

Für die ursprüngliche Stellung der Monochlamydeae (hierher gehören z. B. die Casuarinaceae, Betulaceae, Fagaceae, Juglandaceae, Urticaceae u. a.) spricht: das Vorherrschen von Holzpflanzen, von eingeschlechtigen, anemophilen Blüten, das einfache Perianth, das endotrope Wachstum des Pollenschlauches, die langdauernde Entwickelung der dem Gametophyten entsprechenden Teile, das Vorkommen von Leitbündeln in den Integumenten („intraseminale Leitbündel“), durchwegs Merk-

male, welche direkt an solche der Gymnospermen anknüpfen.

Die Ableitung der zwitterigen, ein doppeltes Perianth aufweisenden Angiospermenblüte vom Typus der Gymnospermenblüte hat Wettstein in der durch die beistehende Abbildung angedeuteten Weise versucht. Es sei seine Auffassung hier kurz als Pseudanthienlehre bezeichnet, weil

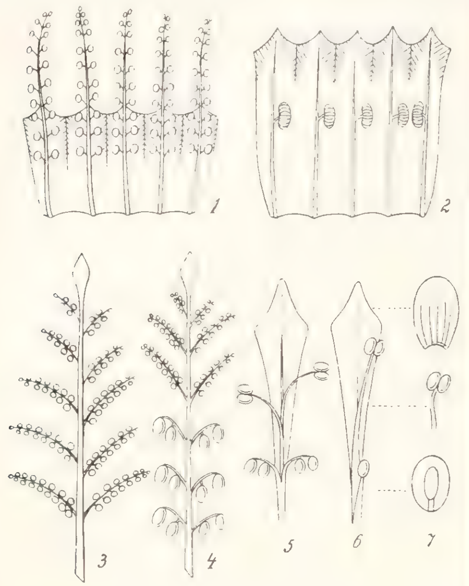


Abb. 11. Schematische Darstellung der Ableitung der Blütenteile der Angiospermen von denen der Bennettitinae nach Wieland. Fig. 1 stellt den Mikrosporophyllkreis von Cycadevidea aufgerollt dar, Fig. 2 eine hypothetische Form, aus Fig. 1 hervorgegangen durch Reduktion der Sporophylle und Ausbildung eines Perianths. Fig. 3 bis 7 stellten die Entstehung von Perianthblatt, Staubblatt und Fruchtblatt der Angiospermen (Fig. 7) aus dem Sporophyll der Bennettitinae (Fig. 3) dar.

das Wesentlichste an ihr die Zurückführung der Angiospermenblüte auf den Blütenstand des Gymnospermentypus ist (Abb. 12).

Zur Erläuterung der Abbildung diene folgendes. Für die Gymnospermen ist, wie S. 74 erwähnt wurde, das Vorkommen eingeschlechtiger Blüten typisch. Wir dürfen annehmen, daß auch die ursprünglichsten Angiospermenblüten eingeschlechtig waren, und darum zunächst die Entwickelung der weiblichen und der männlichen Angiospermenblüte getrennt behandeln. Die männlichen Blüten vieler Monochlamydeen zeigen den in Figur 3 dargestellten Bau: ein einfaches Perianthium, den Perianthblättern superponierte Staubblätter mit je 4 Pollensäcken. Figur 2 zeigt, wie die Blüte durch Vermittelung einer Pflanze wie die rezente Casuarina aus dem männlichen Blütenwirtel, also aus der Infloreszenz einer Gymnosperme (Fig. 1[1])) entstanden sein kann. Gerade die erwähnten Kennzeichen der Monochlamydeenblüte lassen sich auf diese Weise und nur auf diese Weise ungezwungen erklären. Eine Weiterentwickelung

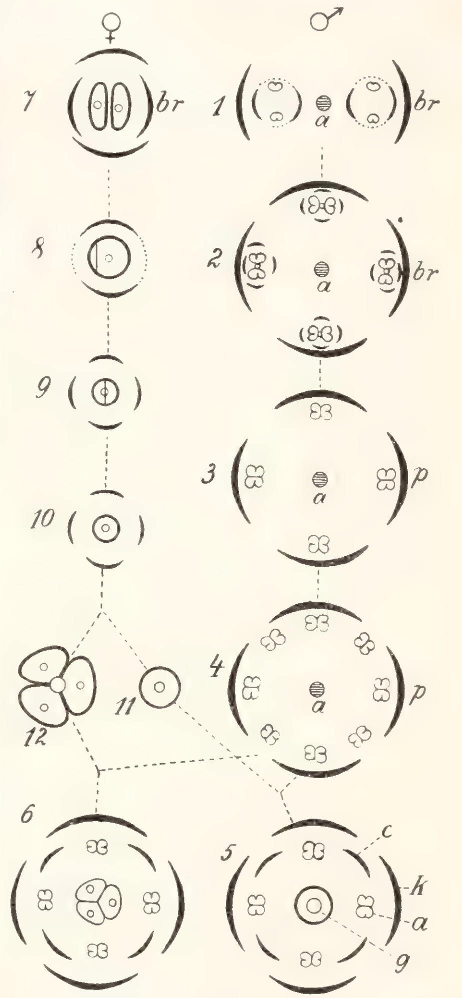


Abb. 12. Schematische Darstellung der Entwickelung der zwitterigen dichlamydeischen Angiospermenblüte (Fig. 5 und 6) aus dem Blütenstande des Gymnospermen-Typus (Fig. 1 und 7) nach Wettstein. Erklärung im Texte.

hat die Monochlamydeenblüte von dem in Figur 3 dargestellten Bau zunächst durch Vermehrung der Staubblätter erfahren (Fig. 4), wie sich dies bei zahlreichen Mono-

[1]) In Fig. 1 wurde als Beispiel ein Stück einer Infloreszenz von Ephedra eingezeichnet; es soll damit nur gesagt sein, daß bei den lebenden Gymnospermen dieser Bau vorkommt, an eine Ableitung der Angiospermen von der rezenten Ephedra ist natürlich nicht zu denken.

chlamydeenfamilien noch heute verfolgen läßt.

Die weibliche Monochlamydeenblüte hat eine ganz analoge Entwickelung durchgemacht (Fig. 7 bis 10, 11 und 12). Bedeutete die Umwandlung einer einfachen Gymnospermen-Infloreszenz in ein Gebilde vom Baue einer Blüte den ersten wesentlichen Schritt zur Bildung der Angiospermenblüte, so kam nun als zweiter Schritt das Zwitterigwerden und die Ausbildung der Korolle hinzu. Bei einer Reihe von rezenten, an der Grenze zwischen den Monochlamydeen und den Dialypetaleen stehenden Familien (Caryophyllaceae, Ranunculaceae u. a.) läßt sich heute noch dieser Schritt verfolgen. Die Korolle entstand aus einem Teile der Staubblätter, das ursprüngliche Perianth wurde zum Kelche (Fig. 5). Daß die Ausbildung einer Korolle als Anlockungsmittel für Tiere mit dem Zwitterigwerden der Blüte nahezu zusammenfällt, ist ökologisch leicht verständlich. Zunächst muß darauf hingewiesen werden, daß das Zwitterigwerden, d. h. die Hineinverlegung einer stark vereinfachten weiblichen Blüte (Fig. 11 und 12) in das Zentrum einer männlichen Blüte in Anbetracht der Infloreszenznatur der letzteren morphologisch leicht vorstellbar ist. Der durch die Korolle geförderte Insektenbesuch war aber für die Pflanze nur dann wertvoll, wenn die Tiere nicht nur mit den Staubblättern, sondern auch mit den Narben in Berührung kamen; da den weiblichen Blüten die primären Anlockungsmittel (Pollen und aus den Pollenblättern hervorgegangene Petalen) fehlten, so mußten jene Fälle durch Selektion außerordentlich gefördert werden, in denen zufällig eine Vereinigung der männlichen und weiblichen Organe eingetreten, also Zwitterigkeit erlangt worden war. Der Eintritt der Pollenübertragung durch Tiere — und diese charakterisiert die Angiospermen gegenüber den meisten Gymnospermen — mußte somit das Zwitterigwerden der Blüte zur notwendigen Folge haben.[1])

Vergleicht man die beiden im vorstehenden kurz skizzierten Anschauungen, so ergibt sich folgendes: für die Euanthienlehre spricht deren große Einfachheit und scheinbare Klarheit. Gegen sie sprechen vor allem 2 gewichtige Umstände: 1. Der morphologische Abstand zwischen dem Typus der Bennettitinae und den Polycarpicae ist trotz äußerlicher Ähnlichkeit ein sehr großer (die B. haben weibliche Blüten mit einzelnen aufrecht stehenden Samenanlagen, gefiederte Staubblätter mit zahlreichen Pollensäcken, gefiederte farnähnliche Laubblätter usw.); von intermediären Formen ist bisher nichts bekannt geworden, alle zur Erklärung herangezogenen sind theoretisch konstruiert (vgl. auch den Artikel „Fossile Zwischenformen zwischen Farnen und Gymnospermen“). 2. Die Richtigkeit der Theorie setzt voraus, daß die Monochlamydeen abgeleitete Formen sind, es wurde bisher in keiner Weise versucht, die zweifellos primitiven Eigentümlichkeiten derselben (Pollenschlauchverlauf, intraseminale Leitbündel, lange Entwickelungsdauer des Gametophyten, superponierte Stellung der Staubblätter usw.) als abgeleitet zu erklären; es lassen sich auch keine Anhaltspunkte für eine solche Erklärung finden.

Für die Berechtigung der Pseudanthienlehre spricht der Umstand, daß alle wichtigen Uebergangsstadien nicht theoretisch konstruiert, sondern unter den heute lebenden Pflanzen vorhanden sind, daß die Gesamtzahl der Eigentümlichkeiten der Monochlamydeen morphologisch und auch ökologisch vollkommen ungezwungen erklärt wird. Speziell der wichtige Vorgang der Umbildung von Infloreszenzen in Organe vom Baue und von der Funktion von Einzelblüten zeigt Analoga an zahlreichen Stellen des Systemes (vgl. S. 72). Der zweifellos relativ ursprünglichen Stellung der Polycarpicae, welche für die Euanthienlehre einnimmt, wird vollkommen befriedigend Rechnung getragen durch die Stellung dieser Reihe am Beginne der Dialypetaleen.

Es sei nun zu einer Besprechung der einzelnen Blütenteile übergegangen. Bei der ganz unendlichen Mannigfaltigkeit kann hier eine Vollständigkeit in der Aufführung der gebräuchlichsten Termini nicht gedacht werden; eine große Menge solcher findet sich in dem Werke Bischoff G. W., Handbuch der botanischen Terminologie I. 1833, auf das hier verwiesen werden soll mit dem Bemerken, daß naturgemäß manche der dort angeführten Termini heute nicht mehr oder in modifiziertem Sinne gebraucht werden.

4c) Ontogenie der Angiospermenblüte (Abb. 13). Die ersten Anlagen der Blüten finden sich häufig schon sehr früh. Vielfach beginnt bei ausdauernden Pflanzen die Blütenbildung für die kommende Vegetationsperiode schon zu einer Zeit, in welcher das Blühen der betreffenden Vegetationsperiode kaum noch abgeschlossen ist, so lassen sich bei Syringa vulgaris und Betula verrucosa in Mitteleuropa schon im Mai,

---

[1]) Diese Darstellung schließt natürlich nicht aus, daß in einzelnen Fällen die Blütenbildung frühzeitig Seitenwege einschlug oder daß im einzelnen Modifikationen auftraten; so dürfte bei den Proteales und Santalales die Ausbildung der Korolle ganz unterblieben und der Schauapparat durch entsprechende Aenderung des primären Perianth gebildet worden sein; bei einzelnen Polycarpicae entspricht die Korolle dem primären Perianth und der Kelch trat als neues Organ aus der Hochblattsphäre hinzu usw.

bei Populus, Salix, Alnus u. a. schon im Juni die ersten Blütenanlagen für das nächste Jahr nachweisen. Im allgemeinen kann man sagen, daß bei Pflanzen extratropischer Gebiete, welche zu Beginn der Vegetationsperiode blühen, schon im vorausgehenden Herbste die Blütenanlagen sich in einem sehr weit vorgeschrittenen Stadium befinden. Darauf ist die rasche Blütenentfaltung im Frühjahre, zum Teile die Möglichkeit des Treibens und endlich die unter gewissen äußeren Bedingungen so häufige zweite Blüte mancher Pflanzen im Herbste zurückzuführen.

Mit dem Umstande, daß die Achse fast aller Angiospermenblüten begrenztes Wachstum hat und ihr Wachstum oft schon sehr früh einstellt, hängt die Form

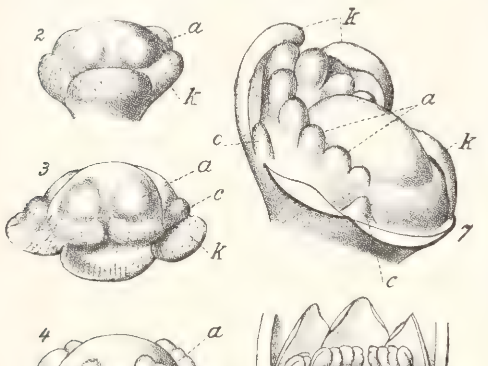


Abb. 13. Entwickelung der Angiospermenblüte. Fig. 2 bis 6. Aufeinanderfolgende Entwickelungsstadien der Blüte von Androsaemum hircinum. Fig. 7. Blütenanlage von Reseda odorata nach Entfernung der vorderen Kelchblätter. Fig. 8 und 9. Zwei Entwickelungsstadien von Rosa alpina. K Kelch-, c Blumenkron-, a Staubblatt-, f Fruchtblattanlagen. Alle Figuren vergrößert. Nach Payer.

der jungen Blütenanlagen zusammen, die meist eine abgerundete oder stumpfkegelförmige Vegetationspitze darstellt; nicht selten erscheint schon frühzeitig der Achsenteil der Blütenanlage abgeflacht oder sogar ausgehöhlt. Die geringe Verlängerung der Blütenachse bedingt auch die in der Regel dicht gedrängte Stellung der Blattanlagen. Die Blütenorgane treten an der Vegetationsspitze in Form von abgerundeten Höckern auf und zwar in der Regel in akropetaler oder zentripetaler Reihenfolge, also (bei dichlamydeïschen Perianthien) zunächst die Kelchblätter, dann die Korollen-, die Staub- und die Fruchtblätter (Fig. 2 bis 6). Eine Ausnahme von dieser Regel bilden die Fälle, in welchen einzelne Blütenorgane rückgebildet sind, diese erfahren zumeist in der Anlage eine Verspätung, so treten bei manchen Korbblütlern die rückgebildeten Kelchblätter erst spät auf. Eine Modifikation der akropetalen Entstehungsfolge tritt dann häufig auf, wenn die Zahl eines Organes, z. B. der Staubblätter stark vermehrt wird. Dann bilden sich, während die Anlage am Scheitel fortschreitet, meristematische Zonen, aus denen sekundär neue Organe hervortreten; eine derartige Zone findet sich bei vielen Rosaceen oberhalb, beziehungsweise innerhalb der Blumenkronblätter und produziert zentripetal Staubblätter (Fig. 8 und 9), bei den Cactaceen, Cistaceen u. a. gehen die Staubblätter zentrifugal aus einer Meristemzone zwischen den ersten Staubblättern und den Blumenkronblättern hervor (Fig. 5 und 6). Die akropetale Entwickelungsfolge erscheint auch gestört bei vielen zygomorphen Blüten; hier eilt die eine Seite der anderen in der Entwickelung voraus, z. B. bei Reseda die der Abstammungsachse zugewendete Seite (Abb. 13 Fig. 7), bei vielen Papilionaceen die abgewendete.

In solchen Fällen kommt es häufig vor, daß beispielsweise an der geförderten Seite schon Staubblatt- und Fruchtblattanlagen sich finden, während zur selben Zeit an der anderen Seite der Blüte noch nicht einmal die Anfänge der Korollenbildung zu sehen sind.

Von allgemeinen Regeln läßt sich ferner sagen, daß der Kelch, bezw. der äußerste Wirtel des Perianthiums, sich ziemlich rasch entwickelt, was wohl mit seiner Funktion als Schutzorgan zusammenhängt, daß die Korolle (abgesehen von jenen Fällen, in welchen sie ganz oder zum Teile die Aufgabe des Kelches übernimmt), sehr lange in der Entwickelung zurückbleibt, um erst kurze Zeit vor der Anthese rasch heranzuwachsen, daß von den Staubblättern die Filamente erst sehr spät zur Entwickelung kommen.

Ueber die Ontogenie der einzelnen Blütenteile wäre hier kurz folgendes zu sagen.

Der Endteil der Blütenachse, also das

Ende des Vegetationskegels, wächst nur selten nach Anlage der Fruchtblätter weiter und nimmt dann an der Ausbildung des Fruchtknotens, speziell von Plazentarbildungen teil; meist ist er bald abgeflacht oder sogar konkav. Durch das Weiterwachsen einer ringförmigen Zone um diesen Vegetationspunkt herum kann entweder die Blütenachse schüssel- oder becherförmige Gestalt annehmen oder es entsteht ein unterständiger Fruchtknoten dadurch, daß eine solche Achsenzone gemeinsam mit den seine Innenseite einnehmenden Fruchtblatteilen heranwächst.

Durch derartige sekundäre Wachstumsvorgänge können bei unterständigen Fruchtknoten auch während der Ontogenie auffallende Aenderungen der Plazentation herbeigeführt werden, so ist bei den Valerianaceae die Samenanlage anfangs nahezu grundständig, sie wird dann nach oben verschoben und hängend, bei Mesembryanthemum ist die Plazentation ursprünglich zentral, sie wird schließlich parietal; ähnliches vollzieht sich bei Punica u. a. Auffallende Diskusbildungen in der Blüte treten zumeist erst ziemlich spät auf.

Die Kelchblätter entstehen bei pentameren Kelchen niemals simultan, die verschiedene Entstehungszeit drückt sich zumeist auch am fertigen Kelche in der Stellung und in den Größenverhältnissen der Kelchblätter aus. Bei Zusammensetzung des Kelches aus 2- bis 3gliederigen Wirteln oder bei di-trimeren Kelchen ist simultanes Auftreten der demselben Wirtel angehörenden oder aller Kelchblätter häufiger.

Dagegen ist simultanes Auftreten der Korollenblätter häufiger und steht mit der geringen Größe der Primordien und den Raumverhältnissen an dem indessen herangewachsenen Vegetationskegel im Zusammenhange. Doch gibt es auch da Ausnahmen, insbesondere bei azyklischen Blüten.

Besteht das Androezeum aus zwei Wirteln, so entstehen gewöhnlich die den Kelchblättern superponierten Staubblätter, die „Kelchstamina" zuerst, ihnen folgen die „Kronstamina". In Fällen von Obdiplostemonie ist das Verhalten variabler, entweder entstehen die Kelchstamina zuerst und ihnen folgen die Kronstamina in zentrifugaler Richtung oder es werden zuerst die Kronstamina angelegt und dann erst die Kelchstamina oder endlich es werden die sekundären Staubblätter zwischen die schon vorhandenen Kelchstamina eingeschaltet (Acer).

Die Fruchtblätter entstehen stets im Zentrum der Blüte. Nicht nur bei einblätterigen und apokarpen Gynoeceen werden die Fruchtblätter getrennt angelegt, sondern sehr häufig auch bei synkarpen Gynaeceen; im letzteren Falle erfolgt erst nachträglich die Vereinigung der Fruchtblätter zu einem



Abb. 14. Ausbildung der Blütenachse; die Achsenteile sind in allen Figuren punktiert und mit a resp. d bezeichnet. Fig. 1 bis 3. Blüten von Dichapetalum-Arten mit oberständigem (Fig. 1), mittelständigem (Fig. 2) und unterständigem (Fig. 3) Fruchtknoten. Fig. 4. Myosurus; Achse verlängert. Fig. 5. Rosa; Achse ausgehöhlt, Receptaculum. Fig. 6. Fuchsia; Achsenröhre über den Fruchtknoten hinaus verlängert. Fig. 7. Acioa. Fig. 8. Nelumbo. Fig. 9. Trichilia. Fig. 10. Cossignia. Fig. 11. Coleonema. Fig. 9 bis 11 mit Diskusbildungen, in allen drei Fällen sind nur die innersten Teile der Blüte gezeichnet. Etwas vergrößert. Größtenteils nach Baillon.

einheitlichen Fruchtknoten. Den extremsten Fall der Synkarpie stellen jene mehrblätterigen Fruchtknoten dar, die als Ringwülste angelegt werden und an denen selbst im jugendlichen Stadium die Zusammensetzung aus mehreren Blättern oft schwer nachweisbar ist.

Nach der Anlage lassen sich zwei Typen von Fruchtblättern unterscheiden, die für große Gruppen des Pflanzenreiches sehr charakteristisch sind, jedoch durch Zwischenformen sich in einen genetischen Zusammenhang bringen lassen. Den ersten Typus (längsgefaltetes Fruchtblatt) stellen jene Fruchtblätter dar, welche als halbmondförmige Wülste angelegt werden, die entlang der Mittellinie des Rückens am stärksten wachsen, zugleich aber auch am Rande sich vergrößern, so daß es bald zu einer Berührung und Verwachsung der Ränder kommt (Cruciferae, Rosaceae, Papilionaceae, Ranunculaceae u. v. a.). Bei dem zweiten Typus (kapuzenförmiges Fruchtblatt) nimmt das junge Fruchtblatt bald eine kapuzenförmige Gestalt an; der Endzipfel der Kapuze wächst am stärksten in die Länge; der basale Teil des Fruchtblattes wächst mehr oder minder nischenförmig oder becherförmig heran und bildet die sogenannte Sohle, die zumeist mit der Samenanlagen-Bildung insofern im Zusammenhang steht, als die letztere auf die Sohle beschränkt ist oder von ihr ausgeht. Bei den Fruchtblättern vom Typus I ist insbesondere der Fruchblattrand die Stelle, an welcher die Samenanlagenbildung erfolgt. Fruchtblätter vom Typus II finden sich beispielsweise bei den Euphorbiaceen, Malvaceen, Geraniaceen u. v. a.

Die Feststellung der Entwickelung der Blüte und ihrer Teile ist für die Beurteilung des morphologischen Baues derselben von großer Wichtigkeit; zahlreiche Fragen, wie die, ob die Vereinigung fertiger Organe auf beginnende Trennung oder auf Verschmelzung zurückzuführen ist, ob Vermehrung der Gliedzahl mit Teilungsvorgängen zusammenhängt, die Ursachen der Obdiplostemonie, das Wesen abnormer Stellungsverhältnisse, die Deutung der Plazentationsverhältnisse, die Sicherstellung von Diskusbildungen und Staminodien lassen sich in erster Linie durch Studium der Ontogenie klarstellen. Andererseits darf wieder die Bedeutung des ontogenetischen Befundes nicht übertrieben und derselbe nicht rein mechanisch angewendet werden. Man muß immer im Auge behalten, daß jede Anlage eines Organes schon aus räumlichen Gründen eine Vereinfachung desselben darstellen muß, daß überhaupt die räumlichen Verhältnisse in der stark verkürzten und umschlossenen Knospe die Entwickelung stark beeinflussen.

4d) Die Blütenachse (Abb. 14). Der Natur der Blüte als eines Sprosses entsprechend, werden wir in jeder Blüte einen Teil als homolog der Sproßachse auffassen dürfen. Diese Blütenachse ist die direkte Fortsetzung, bezw. der Endteil des Blütenstieles (Pedunculus). In Blüten, deren Achsenteil stark gestreckt ist und dadurch morphologisch der Achse eines vegetativen Sprosses gleicht (Magnolia, Myosurus) ist es meist leicht, zu entscheiden, was als Achse zu bezeichnen ist; schwieriger wird es, wenn die Achse stark verkürzt ist und ihre Gewebe an der Ausbildung der verschiedensten Blütenteile beteiligt sind. Da die Gewebe der Achse ein bestimmtes histologisches Kennzeichen nicht besitzen, ist es vielfach Deutungssache, ob man ein Organ der Achse zuschreibt oder nicht und insofern, als mit fortschreitender Entwickelung der Blüte die entwickelungsgeschichtlich auf die Achse zurückzuführenden Teile ihren Achsencharakter verlieren, ist es mehr konventionell, als morphologisch begründet, wenn alle die Teile einer Blüte als Achsenteile bezeichnet werden, die sich nicht auf Blattgebilde zurückführen lassen. Die Blütenachse wird auch häufig als Blütenboden, Torus oder Receptaculum bezeichnet, wozu zu bemerken ist, daß der letzterwähnte Name besser für eine bestimmte, noch zu besprechende Form der Achse zu reservieren ist.

Die Ausbildung der Blütenachse bedingt wesentlich die Stellung der übrigen Blütenteile oder wird durch diese bedingt. Ist die Blütenachse derart verlängert, daß die Blätter des Perianths und des Androeceums tiefer (wenn auch nur unbedeutend) inseriert und als die des Gynoeceums, so nennt man diese Insertion hypogyn und das Gynoeceum oberständig (Fig. 1), ist die Achse scheibenförmig oder becherförmig verbreitert, so daß die Insertionsstelle der Fruchtblätter in gleicher Höhe oder tiefer zu liegen kommen als die der anderen Blütenblätter, so nennt man die Insertion derselben perigyn, das Gynoeceum selbst mittelständig (Fig. 2); tritt in diesem Falle eine Verwachsung des Gynaeceums mit der Achse ein, so entsteht eine epigyne Insertion der übrigen Blattgebilde und ein unterständiger Fruchtknoten (Fig. 3). Bei perigyner und epigyner Insertion wird die scheiben-, becher- oder röhrenförmige Blütenachse als Hypanthium oder Receptaculum im engeren Sinne bezeichnet. Dieses Hypanthium kann auch über den Fruchtknoten als röhrenförmige Bildung hinausragen und nimmt dann häufig korollinische Beschaffenheit an (Oenotheraceae u. a., Fig. 6). Das Hypanthium oder das Receptaculum wird oft auch als Cupula bezeichnet, doch ist es zweckmäßiger, diesen Namen für Hüllen zu reservieren, welche die ganzen

Blüten oder Blütenstände umgeben (Cupuliferae, Juglandaceae u. a.) und entweder Achsenbildungen (Achsencupula) oder Blattbildungen (Blattcupula) sind. Auch für die Hypanthien der Blüten hat Velenovsky in neuerer Zeit verschiedenen Ursprung angenommen, nur einen Teil derselben faßt er als Achsenbildungen auf (Lauraceae, Monimiaceae) und nennt sie „Cupula", während er für die meisten anderen Blattnatur annimmt (Rosaceae, Myrtaceae u. a.), und sie als „Receptacula" bezeichnet.

Bei verlängerten Blütenachsen schieben sich oft internodienähnliche Stücke unter die Fruchtblätter ein: Gynophor; oder (bei männlichen Blüten) unter die Staubblätter: Androphor. Androgynophor wird ein solches trägerförmiges Achsenstück genannt, das sowohl Staub- wie Fruchtblätter trägt (schöne Beispiele zeigt die Familie der Capparidaceae).

Nicht immer sind jedoch derartige stielartige Träger Achsenbildungen; es kann sich auch um sterile, stielartige Teile des Gynoeceums oder Androeceums handeln, solche finden sich beispielsweise nach Velenovsky bei Lebeckia (Papilionaceae) und einzelnen Gentiana-Arten. Einen eigentümlichen Gynophor mit eingesenkten Fruchtknoten besitzt Nelumbo (Fig. 8).

Mannigfache Gewebebildungen, welche analog wie Emergenzen auf die Achse sich zurückführen lassen und zwischen den Wirteln der Blüten zur Ausbildung kommen, werden als Achseneffigurationen zusammengefaßt. Stellen diese eine scheibenförmige oder polsterförmige Verbreiterung außerhalb (extrastaminal) oder innerhalb (intrastaminal) der Staubblätter dar, so gebraucht man den Ausdruck Diskus und spricht je nach Funktion und Ausbildung dieses Diskus von Diskusschuppen, Diskusstrahlen, Diskusdrüsen (meist Nektarien) u. dgl. m. (vgl. Fig. 9 bis 11).

Mit den erwähnten Bildungen ist die Mannigfaltigkeit der Blütenachse noch nicht erschöpft. Spornartige, zumeist mit der Nektarproduktion im Zusammenhange stehende Bildungen (Achsensporne) erzeugt die Blütenachse bei Geraniaceen, Tropaeolaceen, manchen Orchideen; eine Achsenbildung ist die Columna in den Orchideenblüten, die Fruchtknotenhülle bei Paeonia Moutan u. v. a.

4e) Das Perianthium (Abb. 15 bis 18). Als Blütenhülle oder Perianthium wird die Gesamtheit der an der Peripherie der Blüte stehenden, keine Sexualorgane produzierenden Blätter bezeichnet. Perianthlose, nackte oder achlamydeische Blüten sind selten; der Mangel einer Blütenhülle steht mit tiefer entwickelungsgeschichtlicher Stellung im Zusammenhang oder ist eine Reduktionserscheinung. Das Perianthium besteht entweder aus lauter gleichartigen Blättern: homochlamydeische Blüten, oder aus ungleichartigen Blättern: heterochlamydeische Blüten. Die homochlamydeischen Perianthien werden zumeist als Perigone, ihre Blätter als Tepalen bezeichnet, doch ist diese Bezeichnungsweise morphologisch nicht einwandfrei. Es ist morphologisch nicht gleichwertig, ob solche Perianthien aus einem Blattwirtel bestehen (monochlamydeisch) oder aus zwei bis mehreren (dichlamydeisch); im ersteren Falle ist die Gleichartigkeit ein Resultat der morphologischen Gleichwertigkeit, im letzteren Falle handelt es sich in der Regel darum, daß die Blätter verschiedener Wirtel infolge gleicher Funktionen gleichartig geworden sind. Es würde sich daher empfehlen, den Ausdruck Perigon im engeren Sinne auf homochlamydeische Perianthien mit einem Blattwirtel zu beschränken (z. B. Urticaceae, Proteaceae u. a.) und die mit 2 bis mehreren Wirteln als Pseudoperigone (Liliaceae, Iridaceae u. a.) zu bezeichnen. Die Blätter der homochlamydeischen Perianthien sind entweder durchwegs korollinisch (d. h. lebhaft gefärbt — Anlockungsmittel) oder schuppenförmig oder von wenig auffallender, oft grüner Färbung, kalyzinisch (Schutzmittel, Assimilationsorgane), dabei voneinander getrennt (eleuterophyll, choritepal oder eleuterotepal) oder mehr minder miteinander verbunden (gamophyll, syntepal oder gamotepal). Spezielle Anpassungsformen stellen die haarförmigen Tepalen mancher Cyperaceae (Eriophorum) dar, die als Schwellkörper fungierenden Lodiculae der Gräser u. a.

Die Perianthien der heterochlamydeischen Blüten umfassen 2 bis mehrere Wirtel, von denen der oder die äußeren als Kelch (Calyx) bezeichnet werden und aus Kelchblättern (Sepalen) bestehen, während der oder die inneren die Blumenkrone (Korolle) bilden, welche aus den Blumenkronblättern (Petalen) zusammengesetzt sind. Sepalen und Petalen können frei (chorisepal, eleutherosepal — choripetal, eleutheropetal, dialypetal) oder mehr minder miteinander verbunden (gamosepal, synsepal — gamopetal, sympetal) sein.

Die Perianthblätter sind durchaus nicht immer entwickelungsgeschichtlich gleichwertig; sie können phylogenetisch auf Staubblätter oder Teile solcher zurückgehen oder auf vegetative Blätter; in heterochlamydeischen Blüten können die Verschiedenheiten der beiden Blattkategorien ebenso auf einen Dimorphismus ursprünglich gleich-

wertiger Blätter, wie auf eine verschiedene Herkunft zurückzuführen sein (vgl. auch S. 85).

Die Stellungsverhältnisse der Blätter eines Perianthwirtels zueinander sind in vielen Fällen von großer Konstanz und Regelmäßigkeit und stehen dann in der Regel mit der entwickelungsgeschichtlichen Aufeinanderfolge im Zusammenhange. Sie sind insbesondere im Knospenzustande und an der gegenseitigen Deckung der Blätter (Aestivation, Knospendeckung) zu erkennen. Eine Reihe der häufigsten und auffallendsten solcher Stellungsverhältnisse zeigt Abb. 15, deren Erklärung einige der üblichen Bezeichnungen enthält und auch einige Fälle von Knospenlage (Vernatio) illustriert. Gleiches Interesse kommt der Stellung der äußersten Perianthblätter zu den Vorblättern (Blütenanschluß), bezw. bei dem Fehlen derselben zu den Achsen und Tragblättern (Blüteneinsatz) zu. Die häufigsten Fälle sind in Abb. 16 schematisch dargestellt. Entspricht die Stellung der Perianthblätter den für die Blattstellung im allgemeinen eruierten Regeln, so nennt man sie eutopisch, sonst metatopisch.

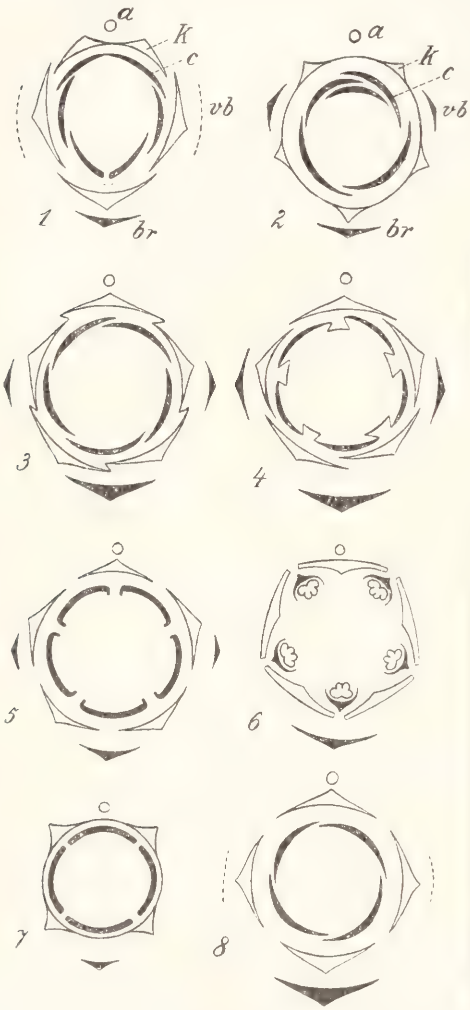


Abb. 15. Uebersicht einiger häufiger Fälle der Aestivation der Perianthblätter; a Abstammungsachse der Blüte, k Kelch-, c Blumenkronblätter, vb Vorblätter, br Deckblätter. Fig. 1. Kelch „aufsteigend“. Fig. 2. Blumenkrone „aufsteigend“. Fig. 3. Krone „links gedreht“. Fig. 4. Krone „rechts gedreht“. Fig. 5. Krone „induplicat-valvat“. Fig. 6. Kelch „valvat“, Krone „involut“. Fig. 7. Krone „valvat“. Fig. 8. Kelch „valvat“, Krone links gedreht. Nach Pax.

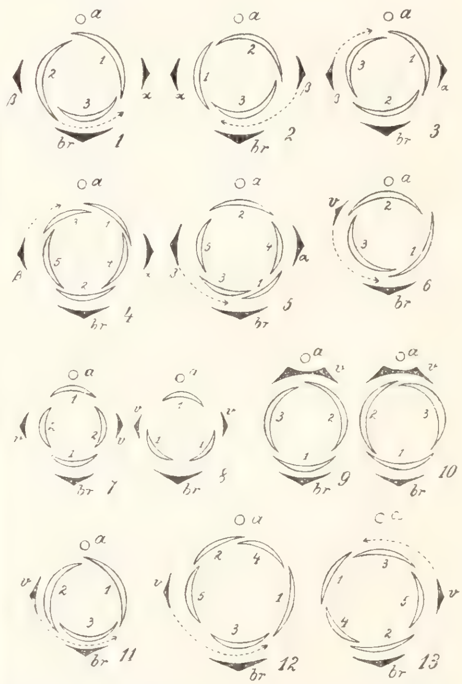


Abb. 16. Uebersicht einiger der häufigsten Formen des Blütenanschlusses und Blüteneinsatzes. a Abstammungsachse der Blüte, br Deckblätter, v oder α und β Vorblätter; die den Kelchblättern beigesetzten Ziffern deuten deren Entstehungsfolge an, die Pfeile den Anschluß derselben an die Vorblätter. Nach Pax.

Die Verschiedenheit von Kelch und Korolle beruht auf ganz verschiedenen Funktionen, der Kelch ist in der Regel Schutz- und Assimilationsorgan, die Korolle ist Schauapparat und regelt durch ihre Form den Tierbesuch. Doch können beide Teile sich in den Funktionen vertreten und weitere Aufgaben übernehmen, womit ihre ganz

außerordentliche Mannigfaltigkeit im Zusammenhang steht.

Die Blätter der Kelches (Abb. 17) sind, entsprechend der erwähnten Funktion am häufigsten schuppen- oder zahnförmig, dabei grün gefärbt. Die Funktion als Schutz- und Assimilationsorgan kommt insbesondere im Knospenzustande der Blüte zur Geltung, weshalb nicht selten die Kelche nach dem Aufblühen welken, schrumpfen oder sogar abfallen (Calyx deciduus, z. B. Papaver, Eucalyptus u. a., Fig. 3). Von anderen, die Beschaffenheit des Kelches stark beeinflussenden Funktionen seien kurz erwähnt: Ersatz, bezw. Verstärkung des Schauapparates (korollinische oder petaloide Kelche, z. B. Comarum, Salvia splendens, Polygala, Mussaenda, Calycophyllum u. v. a., Fig. 6), Schutz für die Frucht (persistierender, dabei verhärtender Kelch), Ausbildung von Verbreitungsmitteln der Frucht (z. B. Flugorgane bei Dipterocarpus Fig. 9, Statice, Pappus der Compositen Fig. 4 u. v a., Kletteinrichtungen bei Myosotis-Arten, Salvia glutinosa u. v. a.), mechanische Stütze der Blumenkronblätter (Dianthus), Nektarienbildung (Malpighiaceae) u. a. In eigentümlicher Weise werden zarte Korollen im Knospenzustande durch Kelche geschützt, welche im Innern wässerige Flüssigkeit sezernieren (Wasserkelche von Spathodea, Nicandra, Datura arborea, Passiflora-Arten u. a.). Weitgehende Rückbildung des Kelches findet besonders häufig statt bei Pflanzen mit reichblütigen Infloreszenzen, bei denen die Funktionen des Kelches zum Teil durch Hochblätter übernommen werden (Compositen, Fig. 7, Cornaceen, Umbelliferen u. a.).

Als Außenkelche (Abb. 17, Fig. 1 u. 2) werden Ansammlungen kelchblattartiger Blattgebilde an der Basis des Kelches bezeichnet, welche entweder aus Hochblättern (sterile Tragblätter und Vorblätter) gebildet werden (Malvaceae, Dianthus, Mirabilis, Thunbergia u. a.) oder aus Stipularanhängseln der Kelchblätter (Rosaceae); den letzterwähnten Bildungen sehen mitunter Kelchrandlappen ähnlich, wie sie sich bei Campanula-Arten, Lythraceen u. a. finden.

Hochblätter, insbesondere Vorblätter, können so nahe an den Kelch herantreten, daß sie geradezu an dem Aufbau des Kelches teilnehmen; man spricht dann von heterogenen Kelchen.

Noch größer ist die Mannigfaltigkeit der Blätter der Blumenkrone. Am häufigsten steht die Blumenkrone, wie schon erwähnt, im Zusammenhange mit dem Bestäubungsvorgange, d. h. mit dem Besuche der Blüte durch Tiere. Ihre Blätter sind demgemäß

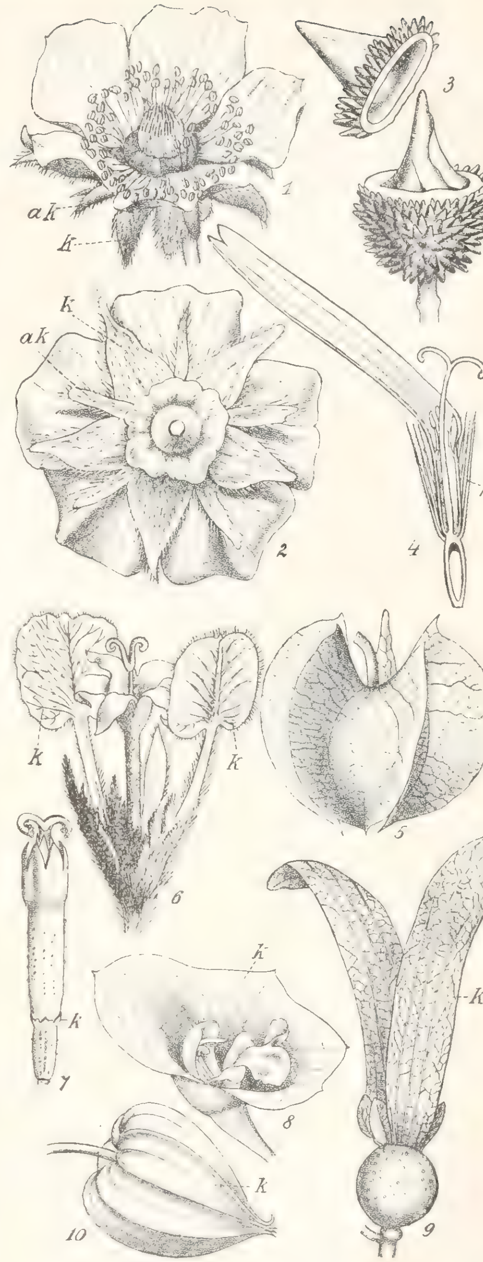


Abb. 17. Kelchformen. Fig. 1 und 2. Geum urbanum mit Kelch (k) und Außenkelch (ak). Fig. 3. Abfälliger Kelch von Pternandra. Fig. 4. Pappus (p) von Doronicum. Fig. 5. Bleibender Kelch von Nicandra. Fig. 6. Kelch mit 2 korollinischen Blättern (k) von Cruckshanksia. Fig. 7. Reduzierter Kelch (k) von Tanacetum. Fig. 8. Assimilierender Kelch (k) von Molucella. Fig. 9. Als Flugorgan fungierender Fruchtkelch von Dipterocarpus. Fig. 10. Bleibender Kelch von Physalis. Fig. 9 und 10 in natürlicher Größe, sonst vergrößert. Fig. 3, 6, 7 nach Baillon, sonst Original.

relativ groß und von lebhafter Färbung (Schauapparat). Form und Stellung der Blumenkronblätter hängen nebenbei häufig mit dem Schutze der Geschlechtsblätter und vor allem mit der Regelung des Tierbesuches insofern zusammen, als sie den Besuch von Tieren von bestimmter Größe und Gestalt zulassen und diesen einen bestimmten Weg weisen. Auch dadurch spielen Blumenkronblätter in manchen Fällen eine Rolle bei dem Bestäubungsvorgange, daß sie Nahrungsmittel den Tieren darbieten, so zuckerhaltige Flüssigkeiten (Nektar), Futtergewebe, Futterhaare, Wachs u. dgl. m. Wenn auch die lebhafte Färbung der Blumenkronblätter in den meisten Fällen wohl zweifellos mit dem Tierbesuche im Zusammenhang steht, so darf dies doch nicht ohne weiteres verallgemeinert werden; es ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß manche Farben mit physiologischen Vorgängen zusammenhängen; wie denn überhaupt Färbungen der letzteren Art den Ausgangspunkt für die Farbenproduktion gebildet haben dürften, die dann durch die selektive Kraft des Tierbesuches gesteigert und weiter ausgebildet wurden.

Mit der Funktion der Blumenkrone hängt es zusammen, daß sie meist hinfälliger ist, als der Kelch und bald nach Einleitung des Befruchtungsvorganges abgeworfen wird oder wenigstens abstirbt. Beteiligung der Korolle an der Fruchtbildung und infolgedessen Persistenz derselben ist relativ selten, findet sich beispielsweise bei Swinstonia (Anacardiaceae) und Homalium (Flacourtiaceae), wo die Korolle einen Schwebeapparat liefert.

Auf die zahlreichen Formen der Blumenkronblätter kann hier nicht eingegangen werden, es sei nur erwähnt, daß häufig an dem Blumenkronblatte sich ein stielförmiger Basalteil, der Nagel (Unguis) und eine flächig verbreiterte Platte (Lamina) unterscheiden läßt, daß bei sympetalen Korollen, geradeso wie beim synsepalen Kelche die Röhre (Tubus), der Schlund (Faux) und der Saum (Limbus) unterschieden werden. Im Laufe der Entwickelung haben sich bestimmte Korollentypen herausgebildet, die für ganze Gruppen des Systems charakteristisch sind, so die Schmetterlingsblüte der Papilionaceen, die Lippenblüte der Labiaten und vieler Scrophulariaceen, Acanthaceen u. a., die Zungenblüte der Compositen u. a. m. Relativ selten sind die Blumenkronblätter an ihrem oberen Ende miteinander verwachsen (Ceropegia).

Die Blumenkrone zeigt nicht selten im Innern Bildungen, die wulstartig, schuppenförmig oder becherförmig vorspringen und im allgemeinen als Nebenkronen (Paracorolle), auch als Corona, Coronula, Nebenperigon, Schlundschuppen usw. bezeichnet werden (Abb. 18). Diese Bildungen sind von sehr verschiedener morphologischer Wertigkeit, sie können Trichombildungen oder Emergenzen sein oder in verschiedener Weise mit dem Androeceum zusammenhängen (Staminodien bei Sapotaceen, Myrsinaceen, petaloide Bildungen der Staubblätter bei Amaryllidaceen). Sehr ähnlich solchen Nebenkronen sind manche Diskusbildungen (so die Strahlenkränze in den Blüten von Passiflora). Nebenkronenartige Bildungen, die an der Außenseite der Blumenkronen auftreten, werden als Katacorollen bezeichnet.

Blüten ohne Blumenkrone heißen allgemein apetal, solche mit rückgebildeter und ganz ausgefallener Corolle apopetal. Apetalie und Apopetalie hängt häufig mit der Anpassung der Blüte an die Windbestäubung, an die Uebertragung des Pollens durch das Wasser oder an Selbstbestäubung (z. B. bei kleistogamen Blüten) zusammen.

Viele Blüten sind gegen den Blattstiel

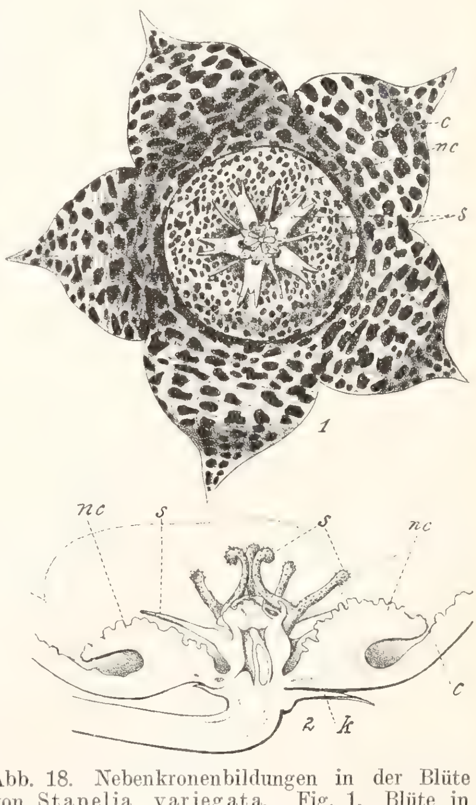


Abb. 18. Nebenkronenbildungen in der Blüte von Stapelia variegata. Fig. 1. Blüte in der Draufsicht. Fig. 2. Teil der Blüte im Durchschnitte; c Blumenkrone, K Kelch, nc, s Nebenkronenbildungen. Etwas vergrößert. Original.

scharf abgegliedert und endigen nach unten in einen stielartigen Teil, das Pericladium (Asparagus, Anthericum, Pavia u. v. a.). Velenovsky faßt dieses Pericladium als ein Produkt der Verwachsung der basalen Teile der Perianthblätter mit einem Teile der Blütenachse auf.

Die Funktionen der Perianthblätter können auch ganz oder zum Teil von Hochblättern übernommen werden, die dann auch in ihrem Baue den Perianthblättern ähneln. So gibt es korollinische Deck- und Vorblätter (Cornus, Bougainvillea, Euphorbia-, Salvia-, Melampyrum-Arten usw.), den Kelch als Schutzorgane ersetzende Deckblätter, Wasser oder Schleim absondernde Deckblätter (Bromeliaceen) u. dgl. m. Die großen Spathen der Aroideen und Palmen vereinigen vielfach die Funktionen des Kelches und der Korolle in sich; auch Achsen bildungen (Achsencupula) können sich an dem Schutze der Blüten beteiligen.

4f) Das Androeceum (Abb. 19 bis 21). Die Gesamtheit der Pollen- oder Staubblätter („Staubgefäße", Stamina) einer Blüte heißt Androeceum. Daß diese Blätter auf Sporophylle, speziell Mikrosporophylle zurückzuführen sind, ist zweifellos, trotzdem wird es stets ein aussichtsloses Beginnen sein, Teile derselben mit Teilen vegetativer Blätter homologisieren zu wollen, da die Pollenblätter von vegetativen Blättern schon längst grundverschieden geworden sind. Aus demselben Grunde ist es nicht zulässig, Erfahrungen, welche von dem Verhalten vegetativer Blätter abgeleitet wurden, ohne weiteres auf Staubblätter zu übertragen. So hat man mehrfach das Vorkommen terminal stehender Staubblätter als unvereinbar mit ihrer Blattnatur bezeichnet, was durchaus unzutreffend ist; es gibt zweifellos terminal stehende Staubblätter (Euphorbia und verwandte Gattungen, Callitriche, Najas, Pycoroanthus u. a.; Uebergangsformen dazu bei Mangifera indica, Anacardium u. a.); für die Annahme, daß es „Staubgefäße" gibt, welche als Achsenorgane auf-

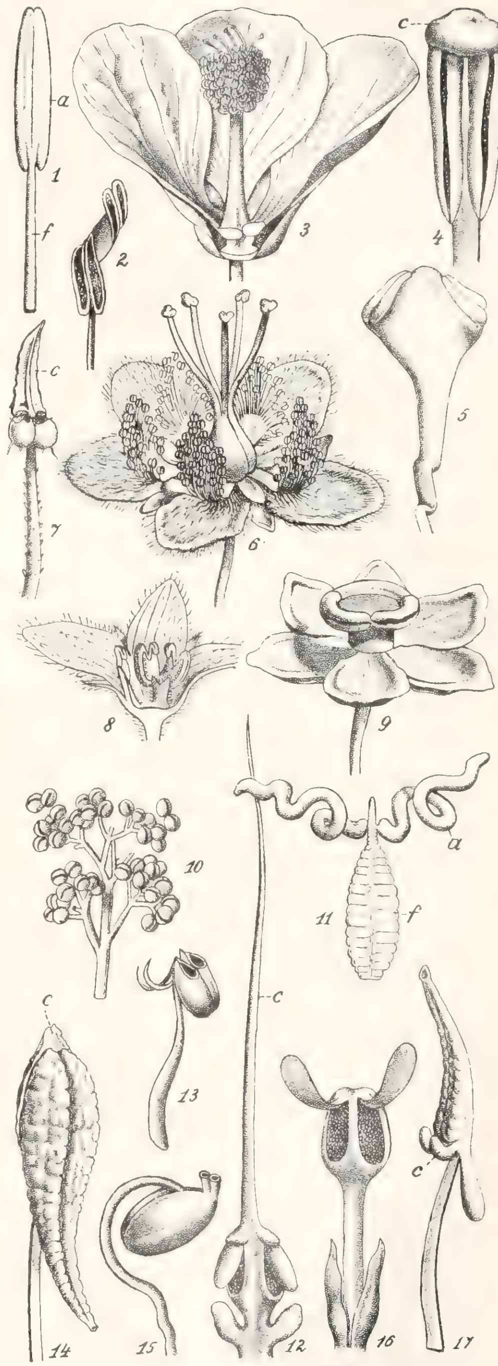


Abb. 19.

Abb. 19. Staubblattformen von Angiospermen. Fig. 1. Staubblatt von Iris, a Anthere, f Filament. Fig. 2. Gewundene Anthere von Erythraea. Fig. 3. Monadelphisches Androeceum von Abutilon. Fig. 4. Anthere von Uvaria, c Konnectiv. Fig. 5. Staubblatt v. Tetracera. Fig. 6. Polyadelphisches Androeceum von Vismia. Fig. 7. Staubblatt v. Humiri, c Konnektiv. Fig. 8. Teil des Androeceums von Bryonia, 2 Staubblatt miteinander verbunden. Fig. 9. Synandrium in der Blüte von Phyllanthus. Fig. 10. Verzweigtes Androeceum von Ricinus. Fig. 11. Staubblatt von Acalypha. Fig. 12. Staubblatt von Doryphora. Fig. 13. Staubblatt von Arctostaphylos. Fig. 14. Staubblatt von Dissochaeta. Fig. 15. Staubblatt von Pirola. Fig. 16. Staubblatt von Atherosperma. Fig. 17. Staubblatt einer Melastomacea. Alle Figuren vergrößert. Fig. 4 bis 12, 14 und 17 nach Baillon, 2 und 13 nach Kerner, sonst Original.

zufassen sind, gibt es keinerlei sichere Anhaltspunkte. Die Uebertragung der die vegetativen Blätter betreffenden Anschauungen auf die Staubblätter wird besonders dann unzulässig, wenn aus der früher dargelegten Pseudanthienlehre abgeleitet wird, daß die Staubblätter der Angiospermen entwickelungsgeschichtlich auf die Vereinigung von je 2 einfachen Staubblättern zurückzuführen, also phylogenetisch gleichwertig mit Synandrien (s. unten) sind.

Der wesentlichste Teil jedes Staubblattes ist die Anthere (Staubbeutel), welche in den die Homologa der Sporangien darstellenden Pollensäcken (Loculi, Lokulamente), Pollenkörner (den Blütenstaub) entwickelt.

Da bei den Staubblättern die Aufgabe der Produktion der Pollenkörner in den Vordergrund tritt, ist begreiflicherweise die Mannigfaltigkeit nicht so groß, wie bei anderen Blütenteilen. Die vorhandene Mannigfaltigkeit hängt seltener mit Nebenfunktionen zusammen, als damit, daß das Staubblatt nicht nur die Aufgabe hat, die Pollenkörner zu produzieren, sondern auch die, an der entsprechenden Verbreitung oder Uebertragung derselben auf die Narbe mitzuwirken. Viele Eigentümlichkeiten der Staubblätter (Stellung der Anthere, Oeffnungsmechanismen u. dgl.) stehen damit im Zusammenhange.

Die Anthere (der Staubbeutel, Abb. 19, Fig. 1a) besteht in der Regel aus zwei durch das Konnektiv (Mittelband) verbundenen Antherenhälften (Theca), deren jede 2 Pollensäcke (Lokulamente) enthält. Der basale Teil der Staubblätter ist häufig als steriler, faden- oder bandförmiger Träger (Filament, Staubfaden) (Fig. 1f) ausgebildet.

Das Filament kann bis zum Schwinden reduziert sein („sitzende Antheren"), es kann andererseits eine sehr bedeutende Verlängerung erfahren. Steifheit oder Biegsamkeit des Filamentes hängt zumeist mit dem Bestäubungsvorgang zusammen (zarte, sehr biegsame Filamente bei anemophilen Blüten. elastische Filamente bei Blüten mit Schleudermechanismen, steife Filamente bei entomophilen Blüten mit streng geregeltem Bestäubungsvorgange). Das Filament kann petaloid sein und dadurch zur Auffälligkeit der Blüte beitragen (Callistemon, Melaleuca, Zingiberaceae, Sauvagesia usw.), es kann petaloide Anhangsgebilde tragen (Ornithogalum, Deutzia u. a.) oder mit benachbarten Staubblättern durch petaloide Bildungen verbunden sein (Amarantaceae). Das Konnektiv ist oft morphologisch wenig differenziert und auf das die Theken verbindende Gewebestück reduziert; es kann aber bedeutende Verbreiterung oder Verlängerung erfahren und die Theken trennen (Salvia), es kann durch Wachstumsvorgänge bewirken, daß alle vier Pollensäcke der Blütenmitte zugewendet sind (introrse Antheren) oder nach außen sehen (extrorse Antheren), es kann zu blattartigen, blasenförmigen oder fadenförmigen Fortsätzen mit verschiedenen ökologischen Funktionen heranwachsen (vgl. Abb. 19c).

Die Antheren sind von überaus verschiedener Form und Länge; die mannigfachen Arten des Oeffnens (Längsrisse, Löcher, Klappen u. dgl.) hängen ebenso, wie verschiedene Anhangsgebilde (Zähne, Hörner u. dgl.) wesentlich mit der Art der Verbreitung des Pollens zusammen (Abb. 19). Häufig sind die Antheren am Filament nur an einer kleinen Stelle befestigt und beweglich (versatil); sie können aber auch dem Endteile des Staubfadens „angewachsen" sein. Die beiden Pollensäcke einer Theca verschmelzen sehr häufig bei der Pollenreife zu einem Hohlraume, manchmal erfolgt diese Vereinigung so früh, daß man den Eindruck eines einzigen Pollensackes erhält. Wirkliche Einfächerigkeit der Antherenhälfte kann durch Verkümmerung eines Pollensackes entstehen. Antheren, welche nur eine Antherenhälfte (daher in der Regel nur 2 Pollensäcke) haben, heißen monothecisch (Malvaceae) im Gegensatz zu den typischen (dithecischen Antheren). Monothezische Antheren können durch Verkümmerung einer Antherenhälfte oder durch Spaltung der Staubblätter entstehen. Andererseits kann eine Vermehrung der Pollensäcke durch Einschiebung steriler Gewebeplatten herbeigeführt werden: gefächerte Antheren (Rhizophora, Mimosaceen-Gattungen, Aegiceras, Viscum, Oenotheraceen-Gattungen u. a.). Wie bei allen anderen Blütenteilen können Gebilde, welche den Eindruck zusammengesetzter Staubblätter machen, durch „Verzweigungen" und „Verwachsungen" entstehen, es gilt diesbezüglich das früher über Vermehrung und Verminderung der Gliederzahlen überhaupt Gesagte. Es ist in manchen Fällen durchaus nicht leicht, zu entscheiden, ob Verzweigungen oder Verwachsungen vorliegen. Unter Festhaltung dieser entwickelungsgeschichtlichen Verschiedenheiten lassen sich solche „Vereinigungen" von Staubblättern als Adelphien bezeichnen und man spricht je nach der Zahl solcher Adelphien, welche eine Blüte enthält, von polyadelphischen, diadelphischen, monadelphischen Androeceen (Fig. 3 und 6). Eine Vereinigung sämtlicher Staubblätter einer Blüte zu einem einheitlichen Organe nennt man ein Synandrium (Fig. 9); Synandrienbildung ist sehr häufig mit weitgehender Umgestaltung und Vereinfachung der einzelnen Staubblätter, insbesondere der Antheren, verbunden, so daß es manchmal schwer fällt, die Zugehörig-

keit einzelner Teile festzustellen. Von bloßer Verklebung der Antheren (Compositae) bis zur vollständigen Synandrienbildung finden sich alle Uebergänge; einen solchen Uebergang stellt das synanthere Androeceum dar, bei dem die Vereinigung sich bloß auf die Antheren bezieht.

Zahl und Stellung der Staubblätter einer Blüte sind sehr mannigfaltig. Abgesehen von dem für alle Blütenteile Geltenden, das schon früher erörtert wurde, wäre hier noch folgendes zu bemerken. Am häufigsten finden sich in der Blüte zwei Wirtel von Staubblättern (diplostemones Androeceum) und zwar in der Anordnung, daß der äußere Wirtel episepal, der innere epipetal steht. Liegt der umgekehrte Fall vor, so nennt man das Androeceum obdiplostemon. Androeceen mit mehr als 2 Wirteln heißen polystemon, solche mit nur einem Wirtel haplostemon. Haplostemon erscheinende Androeceen können ursprünglich diplostemon sein, indem die Glieder der beiden Wirtel sich in einen Kreis stellen (Papilionaceen), polystemone Androeceen können von diplostemonen abzuleiten sein, obdiplostemone von diplostemonen usw. Nimmt man nicht bloß auf die definitive Stellung, sondern auch auf die entwicklungsgeschichtliche Entstehungsfolge Rücksicht, so kann man (nach Schumann) unter den obdiplostemonen Androeceen 2 Typen unterscheiden, nämlich das proterosepale und das proteropetale. Bei dem ersteren entstehen die episepalen Staubblätter früher, sie werden aber zum inneren Staminalkreis dadurch, daß mehr nach außen und tiefer hierauf die epipetalen Staubblätter entspringen; bei dem zweiten Typus entstehen die epipetalen Staubblätter zuerst und erst nach ihnen weiter nach innen die episepalen.

Staubblätter, welche keine Pollenkörner produzieren, heißen allgemein Staminodien (Abb. 20). Unter diesem Namen werden zwei grundverschiedene Dinge zusammengefaßt, nämlich funktionslos gewordene, dementsprechend mehr minder zurückgebildete Staubblätter (z. B. die Staminodien vieler Scrophulariaceen, Gesneriaceen, die Rudimente der Staubblätter in den weiblichen Blüten sekundär eingeschlechtiger Pflanzen u. a.) und Staubblätter, welche andere Funktionen übernommen haben. Der verschiedenen morphologischen Bedeutung könnte durch Einführung der Bezeichnungen Apostaminodien (für rückgebildete Staubblätter) und Metastaminodien (für metamorphe Staubblätter) Rechnung getragen werden. Metastaminodien können Nektarien (viele Ranunculaceae, Parnassia u. a.), korollinische Bildungen (die vermehrten Blumenkronblätter zahlreicher „gefüllter“ Blüten, die Blumenkronblätter überhaupt nach der Pseudanthienlehre), Hilfsorgane bei dem Bestäubungsvorgange (Pentstemon u. a.) sein. Zwischen fertilen Staubblättern und Staminodien gibt es schöne Uebergangsformen, so findet sich z. B. in einer Canna-Blüte ein Staubblatt, das zur Hälfte fertil ist,



Abb. 20. Staminodienbildung bei Angiospermen, s bedeutet in allen Fällen Staminodium. Fig. 1. Blüte von Cajophora lateritia. Fig. 2. Synandrodium davon. Fig. 3. Durchschnitt durch die Blüte von Parnassia palustris mit 1 ganzen fertilen Staubblatt, 3 antherenlosen Filamenten und 4 Staminodien. Fig. 4. Blüte von Tilia americana in einem sehr jungen Entwickelungsstadium mit Hinweglassung des Kelchs; Staminodien (s) petaloid. Fig. 5. Blüte von Lopezia, Staminodium petaloid. Fig. 6. Androeceum von Linaria Hendersonii mit reduziertem Staminodium s. Fig. 7. Staminodium von Sparmannia africana. Fig. 8. Staminodium von Pentstemon Hartwegii. Alle Figuren vergrößert. Fig. 3 nach Kerner, 4 nach Payer, 5 nach Baillon, sonst Original.

während die andere Hälfte korollinisch ist. Reduzierte Synandrien heißen Synandrodien (Fig. 2).

Als ein Beispiel dafür, wieweit die Differenzierung der Staubblätter einer Blüte im Zusammenhange mit bestimmten Bestäubungsvorgängen gehen kann, seien hier die Staubblätter einiger Cassia-Arten erwähnt, bei denen sich in einer Blüte 4 Kategorien

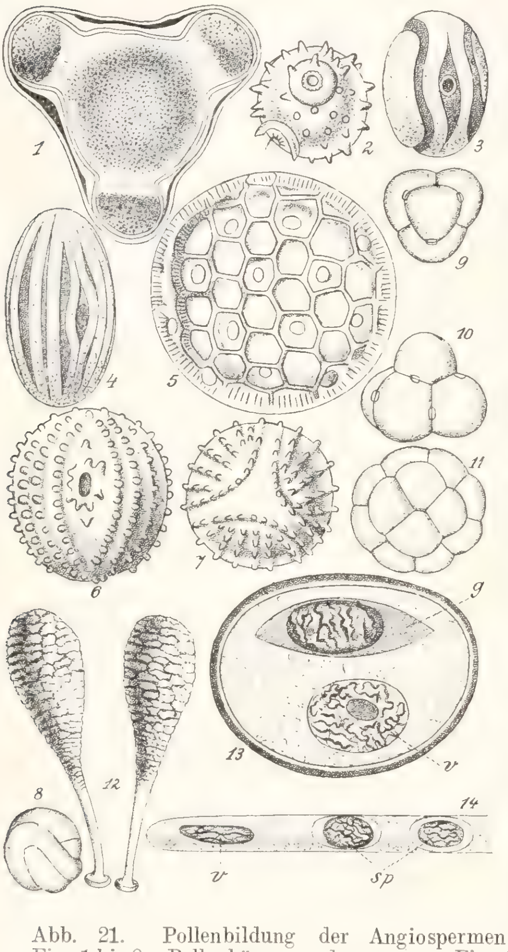


Abb. 21. Pollenbildung der Angiospermen. Fig. 1 bis 8. Pollenkörner und zwar von: Fig. 1 Oenothera muricata, Fig. 2 Dombeya Wallichii, Fig. 3 und 4 Anisacanthus virgularis, Fig. 5 Cobaea scandens, Fig. 6 und 7. Lamiacanthus viscosus, Fig. 8. Mimulus moschatus. Fig. 9 und 10. Pollentetraden von Jussieua erecta. Fig. 11. Massula von Calliandra laxa. Fig. 12. Pollinien von Orchis. Fig. 13. Pollenkorn von Lilium Martagon vor dem Austreiben des Pollenschlauches, g generativer, v vegetativer Kern. Fig. 14. Ende des Pollenschlauches von Lilium, v vegetativer Kern, sp Spermakerne. Alle Figuren vergrößert. Fig. 1, 2, 5 nach Schacht, 3, 4, 6, 7 nach Lindau, 8 bis 11 nach Mohl, 12 nach Baillon, 13 und 14 nach Guignard.

von (auch morphologisch verschiedenen) Staubblättern unterscheiden lassen: sterile „Anklammerungs-“ und „Beköstigungsstaubblätter“, dann fertile der Selbstbestäubung und der Fremdbestäubung dienende „Befruchtungs-Staubblätter“.

Die Pollensäcke sind den Sporangien, bezw. den Mikrosporangien der Pteridophyten vollkommen homolog, weshalb auch für ihre Teile vielfach dieselben Bezeichnungen verwendet werden, die für die Teile jener zur Anwendung kommen. Die Anlage der Pollensäcke erfolgt in der Regel in folgender Weise. In der unter der Epidermis der jungen Anthere liegenden Zellschichte treten tangentiale Teilungen auf; von den dadurch gebildeten Zellagen werden die innersten in sehr verschiedener Zahl zum Archesporium, welches aus den Urmutterzellen der Pollenkörper besteht. Von den peripheren Zellschichten wird die unmittelbar unter der Epidermis (dem Exothecium) liegende zum Endothecium, seine Zellen sind im reifen Zustande häufig durch radial verlaufende Verdickungsleisten ausgezeichnet (Faserschicht) und spielen eine mechanische Rolle bei dem Oeffnen der Antherenwand. Zwischen dem Archesporium und dem Endothecium schaltet sich das Tapetum ein, das aus inhaltsreichen Zellen besteht, die entweder bei der Ausbildung der Pollenkörner aufgebraucht werden oder (vielleicht immer) nach Auflösung der Membranen lebhafte Kernteilungen erfahren und (als Periplasmodium) nicht bloß eine nutritive, sondern auch eine formative Tätigkeit bei Ausbildung der Pollenkörner entfalten.

Bei einzelnen Gruppen der Angiospermen finden sich Abweichungen von diesem Verhalten, insofern das Endothecium aus mehreren Zellagen besteht, die Funktionen und der Bau derselben auf das Exothecium übergehen kann u. dgl. m.

Die Zellen des Archespors liefern früher oder später (d. h. unmittelbar oder nach mehrfachen Teilungen) die Pollenmutterzellen. Aus jeder derselben gehen in der Regel 4 Zellen hervor, deren jede ein Pollenkorn ausbildet. Die Pollenkörner (Abb. 21) sind in der Regel abgerundet (kugelig, ellipsoidisch, walzenförmig, tetraedrisch), seltener fadenförmig; ihre Exine (äußere kutinisierte Schicht der Wand, welche die aus pektinreicher Zellulose bestehende Intine umgibt) weist mannigfache Skulpturen und nicht selten präformierte Austrittstellen für den Pollenschlauch auf. Auch im Baue des Pollenkornes kommen Anpassungen an den Bestäubungsvorgang zum Ausdrucke; der Pollen von Blüten, deren Bestäubung durch Vermittelung von Tieren erfolgt, ist meist

kohärent, jener von windblütigen Pflanzen staubartig.

Dimorphismus der Pollenkörner findet sich bei heterostylen Blüten, z. B. bei Primula.

Manchmal bleiben die vier in einer Pollenmutterzelle entstandenen Pollenkörner dauernd in Verband und bilden Pollentetraden (Rhododendron u. a. Ericaceen, Typha, Anona, Fourcroya, Drosera, manche Orchideen, wie Neottia, Listera u. a., Fig. 9 und 10), in anderen Fällen bilden zahlreiche Pollenkörner kleine Gewebekörper (Massulae, Pollenmassen, z. B. bei Mimoseae, manchen Orchideae, Fig. 11); ab und zu bleiben die gesamten Pollenkörner eines Faches in Verband (Polliniënbildung bei Orchideen, Asclepiadaceen, Fig. 12). Im letzteren Falle kann durch Sterilwerden eines Teiles der Archesporzellen ein stielartiger Träger der Pollinien sich ausbilden, der als Caudicula bezeichnet wird, und wenn durch diese Stielchen und andere Gewebestücke die Pollinien benachbarter Antherenhälften (derselben Anthere angehörig bei Orchideen, verschiedenen Antheren entspringend bei Asclepiadaceen) verbunden sind, so spricht man von Pollinarien.

Das ursprünglich einzellige Pollenkorn wird schon in der reifen Anthere oder auf der Narbe des Gynoeceums zweizellig (Fig. 13); von diesen beiden, in der Regel membranlosen Zellen, ist die eine die vegetative (die Schlauchzelle oder der Schlauchkern, Fig. 13v), die zweite die generative (generativer Kern, Fig. 13g); letztere teilt sich vor der Befruchtung in zwei Sexualzellen, oder Sexualkerne (Spermakerne, Fig. 13sp).

Das reife Pollenkorn ist den Mikrosporen der Pteridophyten homolog; die in ihm vor der Befruchtung entstehenden Zellen repräsentieren den Rest des aus der Spore der Pteridophyten entstehenden Gametophyten, welche auf eine Prothalliumzelle (die vegetative Zelle) und auf den Inhalt eines Antheridiums (die beiden Sexualzellen) reduziert ist.

4g) Das Gynoeceum (Abb. 22 bis 24). Die Blattorgane der Blüte, welche die Samenanlagen erzeugen, werden Fruchtblätter (Karpelle, Karpide) genannt; die Gesamtheit der aus Fruchtblättern entstandenen Teile einer Blüte faßt man mit dem Namen Gynoeceum zusammen.

In bezug auf die Anwendung der bei Betrachtung der vegetativen Blätter gewonnenen Anschauungen auf die Fruchtblätter gilt das S. 78 Gesagte. Es muß dies hier um so mehr betont werden, als die mit dem Schutze der Samenanlagen zusammenhängende flächige Entwickelung und die häufig grüne Färbung der Fruchtblätter in erhöhtem Maße zu jener Anwendung verleiten.

Die aus den Fruchtblättern gebildeten Organe der Blüte werden als Stempel oder Pistille bezeichnet; vereinigen sich die Fruchtblätter zu einem solchen Organe oder ist nur ein Fruchtblatt vorhanden, so fällt der Begriff Pistill mit dem des Gynoeceums zusammen.

Charakteristisch für alle Angiospermen ist die Tatsache, daß die Fruchtblätter nicht nur die Samenanlagen hervorbringen, sondern dieselben auch mit einer schützenden geschlossenen Hülle umgeben; diese Hülle ist der Fruchtknoten oder das Ovarium. Da durch die Ausbildung des Frucht-

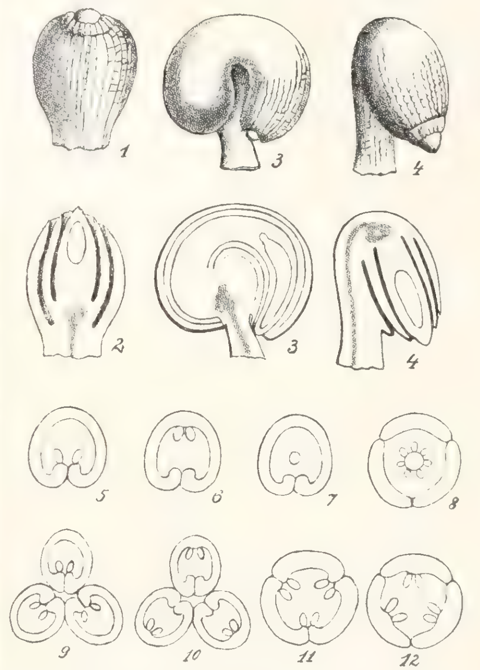


Abb. 22. Form und Stellung der Samenanlagen der Angiospermen. Fig. 1. Atrope Samenanlage. Fig. 2. Dieselbe längs durchschnitten. Fig. 3. Campylotrope Samenanlage. Fig. 4. Anatrope Samenanlage. Fig. 5 bis 12. Fruchtknotenquerschnitte und zwar: Fig. 5. Einblätteriger, einfächeriger Fruchtkn. mit parietaler, marginaler Plazentation; Fig. 6 ebensolcher Fruchtknoten mit parietaler, laminaler Plazentation; Fig. 7 ebensolche Fruchtknoten mit axiler Plazentation; Fig. 8 dreiblätteriger einfächeriger Fruchtknoten mit zentraler axiler Plazentation; Fig. 9 und 10 dreiblätteriger dreifächeriger Fruchtknoten mit zentralwinkelständiger marginaler (Fig. 9) und mit laminaler Plazentation (Fig. 10); Fig. 11 und 12 dreiblätteriger einfächeriger Fruchtknoten mit parietaler marginaler (Fig. 11) und mit laminaler (Fig. 12) Plazentation. Fig. 1 bis 4 nach Baillon, 5 bis 12 Original.

knotens den Pollenkörnern der Zutritt zu der Samenanlage verwehrt ist, hat sich parallel mit der Ausbildung des Fruchtknotens die Entwickelung der Narbe (Stigma) herausgestellt, jener Stelle am Fruchtblatte, welche der Aufnahme des Pollenkornes und der Anregung zur Bildung des die Befruchtung vermittelnden Pollenschlauches dient. Da der Verlauf des Bestäubungsvorganges vielfach die Exponierung der Narbe an bestimmte Stellen fordert, hat sich in zahlreichen Fällen eine meist stielartige Verjüngung der Fruchtknoten herausgebildet, die am Ende die Narbe trägt, der Griffel (Stylus).

Die Zahl der Fruchtblätter in einer Blüte ist außerordentlich verschieden; im allgemeinen läßt sich parallel mit der fortschreitenden Sicherstellung des Befruchtungsvorganges bei stärker abgeleiteten Formen eine Reduktion in der Zahl der Blätter feststellen. Die Fruchtblätter gehören bei wirteliger Stellung einem Wirtel, seltener mehreren Wirteln an. Ist die Zahl der Fruchtblätter einer Blüte größer als 1, so kann jedes Fruchtblatt für sich einen Fruchtknoten bilden (apokarpes Gynoeceum) oder es vereinigen sich mehrere zu einem solchen (synkarpes Gynoeceum). Die Vereinigung geht dabei verschieden weit: es gibt synkarpe Gynoeceen mit freien Griffeln, solche mit einem Griffel, aber freien Narben, bis schließlich ein durchaus einheitliches Gebilde entsteht. Viel seltener und sekundär entstanden ist der Fall, daß freie Fruchtknoten einen gemeinsamen Griffel besitzen (Asclepiadaceae). Einblätterige Fruchtknoten sind meist einfächerig (Abb. 22, Fig. 5 bis 7), bei mehrblätterigen synkarpen kommt es auf die Art der Vereinigung der Fruchtblätter an, ob der Fruchtknoten einfächerig oder mehrfächerig ist (Abb. 22, Fig. 8 bis 12). Der Spezialfall, in welchem die Vereinigung der Fruchtblätter nur an den Rändern vor sich geht, und dadurch ein mehrblätteriger, aber einfächeriger Fruchtknoten entsteht (Fig. 8, 11, 12), wird als Parakarpie bezeichnet. Erfolgt die Vereinigung der Fruchtblätter derart, daß der Fruchtknoten mehrfächerig wird, so nennt man die aus den Fruchtblattabschnitten hervorgehenden Scheidewände Dissepimente oder Septa. Mehrfächerigkeit kann auch durch sekundäres Heranwachsen irgendeines Teiles des Fruchtknotens in das Innere der Fruchtknotenhöhlung entstehen; man nennt solche Scheidewände zum Unterschiede von jenen „falsche Scheidewände“ oder „falsche Dissepimente“.

Ueber die Stellungsverhältnisse der Fruchtknoten zur Blütenachse und die damit verbundenen Bezeichnungen „oberständiger“ „mittelständiger“, „unterständiger“ Fruchtknoten vgl. das S. 88 Gesagte.

Sehr häufig werden die einzelnen Fruchtblätter als flache Gebilde angelegt und bilden erst später durch Vereinigung des Ränder den Fruchtknoten; diese Vereinigungslinie der Ränder wird als Bauchnaht, Sutura ventralis bezeichnet; „Rückennaht“, Sutura dorsalis, nennt man in nichts weniger als glücklicher Weise die der Bauchnaht gegenüberliegende Mediane des Blattes. Nebenfunktionen des Fruchtknotens sind verhältnismäßig selten; er trägt hier und da durch seine Färbung zum Auffälligwerden der Blüte bei, an ihm entstehen in manchen Fällen Nektarien (z. B. die Septalnektarien vieler Monocotyledonen); manche Eigentümlichkeiten hängen mit der Vorbereitung der späteren Fruchtbildung zusammen.

Der Griffel ist in der Regel faden- oder stielförmig, er besitzt im Innern ein der Leitung der Pollenschläuche dienendes Leitgewebe oder einen mit einem solchen Leitgewebe ausgekleideten Griffelkanal. Er entspringt am häufigsten am oberen Ende des Fruchtknotens; in manchen Fällen wird er durch sekundäre Wachstumsvorgänge im Fruchtknoten an die Seite oder an den Grund verschoben (Alchemilla u. a. Rosaceae, Ficus, Xanthorrhiza, Labiatae u. a.). Auffallende Formen nimmt der Griffel in Fällen an, in welchen er an der Ausbildung von besonderen Bestäubungs- oder Schutzeinrichtungen teilnimmt, so ist er korollinisch gefärbt und petaloid verbreitert bei Iris, schirmförmig und korollinisch bei Sarracenia usw.

Die Ausgestaltungen der Narben sind ungemein mannigfaltig. Abgesehen von morphologischen Eigentümlichkeiten, die mit dem Bau des Fruchtknotens und des Griffels zusammenhängen (Teilungen, Zahl der Aeste u. dgl.), sind es insbesondere Anpassungen an den Bestäubungsvorgang, welche die Ausgestaltung der Narbe bedingen. Sie ist groß und zum Auffangen der Pollenkörner sehr geeignet (flächig verbreitert, behaart usw.) meist bei Windblütlern, sie ist relativ klein, dabei aber zum Festhalten der Pollenkörner geeignet (klebrig, papillös usw) bei entomophilen Pflanzen. Reizbare, d. h. auf Berührung Bewegungen ausführende Narben bei Mimulus, Torenia u. v. a.

Als sitzend wird die Narbe bezeichnet, wenn der Griffel fehlt, als kommissural, wenn sie örtlich der Vereinigungsstelle der Fruchtblattränder, als karinal, wenn sie der Rückenlinie des Fruchtblattes entspricht.

Die wesentlichsten Organe des Gynoeceums sind die Samenanlagen, Ovula, auch Samenknospen oder Eichen genannt (Abb. 22 u. 23). Sie sind homolog den Makrosporangien der Pteridophyten. Daß sie phylogenetisch wie diese Erzeugnisse von Blättern sind, kann kaum einem Zweifel

unterliegen, es gelingt auch bei den Angiospermen, die Beziehungen der Samenanlage zu den Fruchtblättern in allen Fällen klarzustellen. Es liegt nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse kein Anlaß vor, an die mehrfach behauptete Existenz achsenbürtiger Ovula zu glauben. Andererseits ist es wieder viel zu weit gegangen, die Samenanlagen mit bestimmten Teilen von Blättern homologisieren zu wollen. So hat die von Brongniart begründete, von Cramer und Čelakovský ausgebildete Foliolartheorie den Versuch gemacht, die Samenanlagen durchwegs auf Fiederblättchen oder wenigstens wandständige Blattabschnitte (ähnlich den Samenanlagen der Cycadeen) zurückzuführen. Der Versuch kann nicht als gelungen bezeichnet werden; selbst in jenen Fällen, in denen die Samenanlagen am Rande des Fruchtblattes stehen, kann dies ebensogut durch Gleichwertigkeit der Samenanlagen mit Randausgliederungen des Blattes, wie dadurch erklärt werden, daß am Rande des Fruchtblattes sich am längsten Meristeme erhalten, so daß dort die günstigste Stelle für die Entwickelung der ontogenetisch spät auftretenden Ovula vorhanden ist. Es muß eben bedacht werden, daß die Ausbildung der Samenanlagen schon längst im allgemeinen unabhängig von bestimmten Stellen geworden ist, was am besten bewiesen wird durch das Verhalten in einzelnen Fällen, wie bei den Rafflesiaceen, bei denen die Ovula in Spalten des Gynoeceums auftreten, die nicht den primären Fruchtblatthöhlungen entsprechen.

Damit soll natürlich nicht gesagt werden, daß die Anordnung und der Ursprung der Samenanlagen in den Fruchtknoten nicht etwa ganz gesetzmäßig wäre, im Gegenteil sind die äußeren Anpassungen entzogenen Merkmale der Samenanlage zur Charakteristik von Angiospermen sehr geeignet.

Die Zahl der Ovula in einem Fruchtknoten oder Fruchtknotenfache ist überaus verschieden; sehr häufig finden sich in einsamigen oder wenigsamigen Fruchtknotenhöhlungen rückgebildete Ovula, die als Beweise für die Herkunft von Formen mit mehreiigen Fruchtknotenfächern verwertet werden können.

Das Gewebestück des Fruchtknoteninnern, von dem die Samenanlage entspringt, das daher auch die Ernährung der Samenanlage vermittelt, heißt Plazenta oder Samenleiste, die Anordnung der Ovula im Fruchtknoten wird Plazentation genannt (Abb. 22, Fig. 5 bis 12). Die Bezeichnungen für diese werden verschieden sein, je nachdem man die Lage im Fruchtknoten oder die Beziehungen zum einzelnen Frucht-, blatte charakterisieren will. Im ersteren Falle spricht man von parietaler (Fig. 5, 6, 10 bis 12) Plazentation, wenn die Samenanlage der Wand des Fruchtknotens ansitzt, von zentraler (Fig. 7 bis 9) Plazentation, wenn sie von einem in der Längsachse des Fruchtknotens befindlichen Gewebe ausgeht; je nachdem sie im letzteren Falle vom oberen oder unteren Ende in das Innere der Fruchtknotenhöhlung hineinragt, wird sie als apikal oder basilär bezeichnet. Bei zentraler Plazentation können die Samenanlagen in den Innenwinkeln der Fruchtknotenfächer stehen, zentralwinkelständig (Fig. 9) oder einer freien Zentralplazenta (Fig. 7 u. 8) aufsitzen. Insbesondere das letzterwähnte Vorkommen hat vielfach zur Annahme achsenbürtiger Ovula geführt.

Soll das Verhältnis der Samenanlage zum Fruchtblatte charakterisiert werden, so gebraucht man die Ausdrücke marginal (die Samenanlagen entspringen den Randpartien des Fruchtblattes, Fig. 5, 9, 11), laminal (die Samenanlagen sitzen den Innenflächen der Fruchtblätter auf, Fig. 6, 10, 12) und axil (die Samenanlagen stehen zentral (Fig. 7, 8) in nicht klaren Beziehungen zum Fruchtblatte). Es gibt demnach beispielsweise parietale und zugleich marginale Plazentation, marginale und zentralwinkelständige Plazentation, laminale und parietale Plazentation usw.

Das Plazentargewebe kann auch an der sekundären Fächerung der Fruchtknoten, also an der Ausbildung „falscher Scheidewände“ Anteil nehmen; so kann die Scheidewand, das Replum, des Cruciferenfruchtknotens als eine solche Plazentarwucherung aufgefaßt werden.

Die mechanische und ernährungsphysiologische Verbindung der Plazenta mit der einzelnen Samenanlage stellt der Funiculus (Nabelstrang) her. Er ist von verschiedener Länge (besonders lang bei vielen Centrospermen und Plumbaginaceen) und ist häufig mehr oder minder weit der Samenanlage seitlich angewachsen. An dem Funiculus und nahe seiner Basis an der Plazenta auftretende Trichombildungen oder Gewebewucherungen (Obturator-Bildungen) stehen häufig mit der Leitung des Pollenschlauches im Zusammenhange. Ab und zu vorkommende Vereinigung von Nabelsträngen zu Bündeln (Cactaceae) machen den Eindruck von Verzweigungen.

Die Samenanlage (Abb. 23) besteht aus dem Nucellus (Knospenkern n), einem Gewebe, das im Innern den Embryosack e enthält und von 1 oder 2 Integumenten (mono- bezw. dichlamydeische Samenanlagen, J und i) umgeben wird. Die Integumente lassen zumeist einen kanalartigen

Zugang zum Nucellus, die Mikropyle, frei. Die Stelle, an welcher die Samenanlage mit dem Funiculus in Verbindung steht, heißt Nabel oder Hilum, der benachbarte Teil der Samenanlage Chalaza (ch), die Verwachsungsstelle zwischen Integument und Funiculus (bei angewachsenem Funiculus) Raphe.

Die Formen und Stellungen der Samenanlagen lassen meist deutliche Beziehungen zum Befruchtungsvorgange insofern erkennen, als die Mikropyle dadurch in eine für das Eindringen des Pollenschlauches günstige Lage gebracht wird. Dabei sind die Formen und Stellungsverhältnisse vielfach innerhalb bestimmter Formenkreise von großer Konstanz, daher von systematischer Wichtigkeit. In bezug auf die Form der Samenanlagen unterscheidet man 3 Typen (Abb. 22, Fig. 1 bis 4): 1. die atrope (auch orthotrop oder geradläufig genannt) Samenanlage, deren Nucellus nicht gekrümmt ist, und deren Mikropyle an dem dem Hilum entgegengesetzten Ende liegt (Fig. 1 und 2); 2. die anatrope (auch gegenläufig oder umgewendet genannt) Samenanlage, die derart der Länge nach mit dem Funiculus verwachsen ist, daß die Mikropyle neben das Hilum zu liegen kommt (Fig. 4); 3. die kampylotrope (krummläufige oder kamptotrope) Samenanlage, deren Nucellus so gekrümmt ist, daß die Mikropyle mehr oder weniger dem Hilum genähert erscheint (Fig. 3). Der Stellung nach unterscheidet man aufrechte hängende, horizontale, aufsteigende und absteigende Samenanlagen; außerdem gibt die Lage der Raphe (ob ventral oder dorsal) Anhaltspunkte zur Unterscheidung ab.

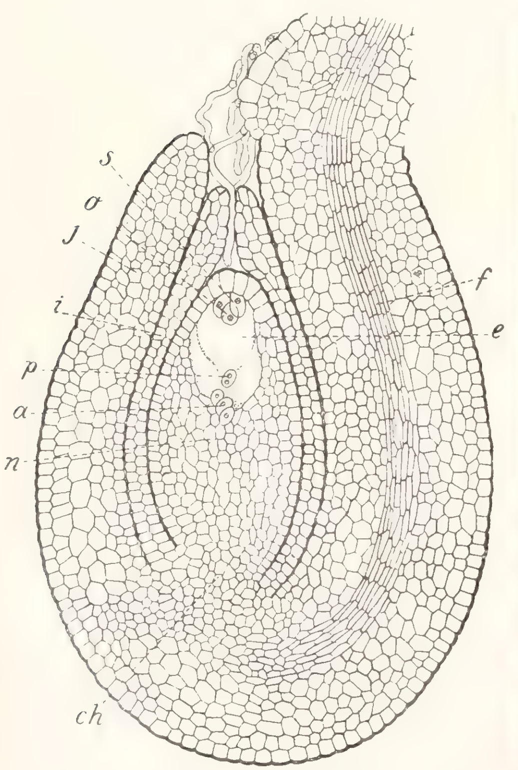


Abb. 23. Bau einer anatropen Samenanlage einer Angiosperme. f Funiculus, ch Chalaza, n Nucellus, J äußeres, i inneres Integument, e Embryosack, o Eizelle, s Synergiden, p Polkerne, a Antipoden. Vergrößert. Modifiziert nach Dodel Port.

Die Entwickelung der Samenanlage (Abb. 23) zeigt viel Uebereinstimmung; sie erleichtert auch die Homologisierung mit den Makrosporangien der Pteridophyten. Im jungen Nucellus, der dem ganzen Sporangium entspricht, wird das zentrale Gewebe zum Archesporium, die an der Peripherie desselben gelegenen Zellen werden nach Goebel als Schichtzellen bezeichnet. Eine Zelle des Archesporiums erfährt in der Regel eine Vierteilung (Tetradenteilung), vergleichbar mit der Vierteilung in den Makrosporenmutterzellen, und eine der 4 Tochterzellen wird zum Embryosack, der mithin einer Makrospore entspricht. Bei einzelnen Gruppen finden sich Abweichungen von diesem Verhalten, so Teilung der Embryosackmutterzelle in nur 2 bis 3 Zellen, direkte Umwandlung der der Mutterzelle entsprechenden Zelle in den Embryosack (Peperomia, Gunnera, Elatostemma u. a.), Ausbildung mehrerer Embryosäcke (Casuarina, Betulaceae, Rosaceae u. a.), von denen allerdings in der Regel nur einer zur Weiterentwickelung kommt.

Der junge Embyrosack besitzt einen Zellkern (primärer Embryosackkern), derselbe teilt sich bald und die beiden Tochterkerne wandern in der Regel gegen je einen der Pole des Embryosackes; es folgt eine zweite Teilung, dieser eine dritte. Von den so entstandenen acht Kernen rücken 2 (die Polkerne, Abb. 23 p) mehr oder weniger gegen die Mitte des Embryosackes, um dort vor oder nach der Befruchtung zu dem sekundären Embryosackkerne zu verschmelzen. Die übrigen 6 Kerne umgeben sich mit Plasmahüllen und meist auch mit Membranen. Von den so entstandenen Zellen liegen 3 am Mikropylarende und bilden den Eiapparat, der aus der Eizelle (o) und den beiden Synergiden („Gehilfinnen" s) besteht, die 3 anderen Zellen liegen zumeist am anderen Pole des Embryosackes und heißen die Antipoden („Gegenfüßlerinnen" a). Was die Funktionen dieser Zellen anbelangt, so spielen die Synergiden insofern eine Rolle, als sie chemotropisch das Wachstums des Pollenschlauches beeinflussen und den Zu-

tritt desselben zu der Eizelle vermitteln; die Antipoden stellen einen ernährungsphysiologischen Apparat dar. Die phylogenetische Deutung des Inhaltes des Embryosackes hat zu vielfachen Diskussionen Anlaß gegeben. Unzweifelhaft ist, daß der ganze Embryosack der Makrospore der Pteridophyten homolog ist und sein Inhalt dem Prothallium entspricht, das bei der Keimung der Makrospore entsteht, also dem weiblichen Gametophyten. Diskutabel erscheint, ob man einzelne der Zellen des Embryosackes mit vegetativen Prothalliumzellen homologisieren kann. Am natürlichsten erscheint die Deutung von Porsch, nach der der Gesamtinhalt des Embryosackes zwei Archegonien entspricht. Eizelle, die 2 Synergiden und 1 Polkern gehören dem einen Archegonium an mit Eizelle, 2 Halswandzellen und Bauchkanalzelle, die 3 Antipoden und der 2. Polkern repräsentieren das zweite Archegonium, dessen Eizelle als solche funktionslos geworden ist.

Abweichungen (Abb. 24) von diesem „typischen" Baue sind schon in größerer Zahl bekannt geworden; ihnen kommt zum Teil großes phylogenetisches Interesse zu, zum Teil sind es Erscheinungen, deren Bedeutung noch vollständig unklar ist. So finden sich 16kernige Embryosäcke bei Peperomia (Fig. 1), Gunnera, Penaeaceae und Euphorbia-Arten (Fig. 2); die Antipoden fehlen bei Limnocharis, Cypripedium (Fig. 3), Oenotheraceen, Podostemonaceen, Balanophoraceen; mehr als 3 Antipoden charakterisieren die Embryosäcke der Gramineen, vieler Araceen, der Sparganiaceen, Compositen, von Gentiana, Triglochin u. a.; der Embryosack wächst aus dem Nuzellus, resp. aus der Mikropyle heraus bei Santalaceen, Loranthaceen u. a.

Von Eigentümlichkeiten im Innern der Samenanlage wären noch zu erwähnen Haustorialbildungen, welche aus dem Embryosack entspringen und in das benachbarte Gewebe des Nucellus und der Integumente eindringen. Sie stehen zweifellos mit ernährungsphysiologischen Vorgängen im Zusammenhange und entstehen auf sehr verschiedene Weise, manchmal erst nach der Befruchtung. Der Lage nach unterscheidet man Mikropylar- und Antipodial- bezw. Chalaza-Haustorien. Analog funktionieren die aus Nucellus-Zellen hervorgegangenen Pseudoembryosäcke der Podostemonaceae. Die dem Embryosack anliegenden Nucelluszellen bilden oft ein durch den Plasmareichtum und parallele Stellung der Radialwände ausgezeichnetes Epithel (Nucellarepithel).

Der Befruchtungsvorgang wird in allen Fällen eingeleitet durch Uebertragung der Pollenkörner aus den Antheren auf die Narbe. Darstellung des verschiedenen Verlaufes dieses Vorganges und der mannigfaltigen hiermit im Zusammenhange stehenden Einrichtungen ist Aufgabe der Blütenökologie oder Blütenbiologie (vgl. den Artikel „Bestäubung").

Das Pollenkorn treibt einen Pollenschlauch, der durch die Gewebe der Narbe und des Griffels oder durch den Griffelkanal zu der

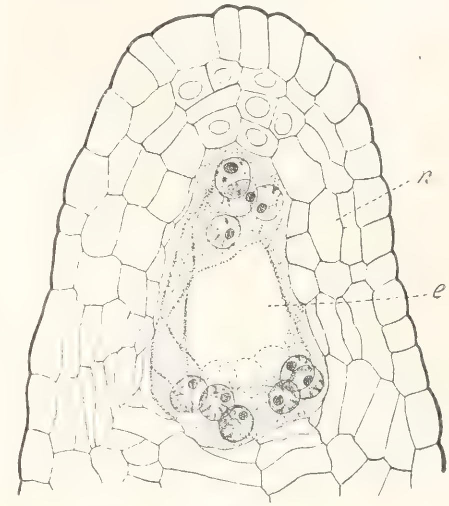


Abb. 24. Vom „Typus" abweichende Embryosackbildungen der Angiospermen. Fig. 1. 16kerniger Embryosack (e) von Peperomia pellucida, n Nucellus. Fig. 2. 16kerniger Embryosack von Euphorbia procera. Fig. 3. 4kerniger Embryosack von Cypripedium parviflorum, o Eizelle, s Synergiden, p Polkern. Stark vergrößert. Fig. 1 nach Johnson, 2 nach Modilewski, 3 nach Pace.

Samenanlage wächst. Er dringt in die Samenanlage durch die Mikropyle (Porogamie) oder im Gewebe weiterwachsend an einer anderen Stelle (Aporogamie). Ein spezieller Fall der Aporogamie ist die phylogenetisch sehr bemerkenswerte Chalazogamie, bei der der Pollenschlauch durch die Chalaza in das Innere der Samenanlage gelangt. Ueber den Befruchtungsvorgang und die sich an denselben anschliessenden Vorgänge vgl. den Artikel „Fortpflanzung".

Literatur. ***J. B. Payer***, *Traité d'organog. comp. d. l. fleur., Paris 1857.* — ***W. Hofmeister***, *Allg. Morphol. d. Gew. 1868.* — ***A. Eichler***, *Blütendiagramme 1875 bis 1878.* — ***Ch. Luerssen***, *Hand. d. syst. Bot. II. Bd., 1882.* — ***Ph. van Tieghem***, *Traité de Botan. 1884.* — ***O. Drude***, *Morphologie d. Phanerog. Schenks Handb. 1884.* — ***F. Pax***, *Allgem. Morphol. d. Pfl. 1890.* — ***K. Schumann***, *Neue Unters. üb. d. Blütenanschl. 1890.* — ***L. Čelakovský***, *Das Reduktionsges. d. Bl., das Dedoublem. u. d. Obdiplostemonie, Sitzb. b. böhm. Ges. d. Wissensch. 1894; Ueb. d. phylog. Entwickelungsgang d. Bl. A. a. O. 1896 u. 1900.* — ***K. Goebel***, *Organographie d. Pfl. 1898 bis 1901.* — ***J. M. Coulter and Ch. J. Chamberlain***, *Morphol. of Angiosp. 1903.* — ***R. v. Wettstein***, *Handb. d. syst. Bot. II. Bd., 1903 bis 1908; 2. Aufl., 1911.* — ***O. Kirchner, E. Loew, C. Schröter***, *Lebensgeschichte der Blütenpfl. Mitteleur. Seit 1905 im Erscheinen.* — ***J. Velenovsky***, *Vgl. Morphol. d. Pfl. I, 1905; II, 1907; III, 1910.* — ***J. O. Arthur, C. W. Barnes and J. M. Coulter***, *Handb. of Plant. Morphol. 1905.* — ***R. Chodat***, *Princ. d. Botanique 1907; 2. Aufl. 1911.* — ***G. Karsten, E. Strasburger, L. Jost*** *usw., Lehrb. d. Bot., 10. Aufl., 1910.* — ***E. Warming und W. Johannsen***, *Lehrb. d. allg. Bot. Deutsch. v. Meinecke 1909.*

R. v. Wettstein.

Blutkreislauf.

Siehe den Artikel „Kreislauf des Blutes".

Blutregen.

Durch den Regen niedergeschlagener roter aus der Sahara oder von Vulkanen stammender Staub (vgl. den Artikel „Atmosphäre").

Blytt

Axel.

Botaniker. Geboren am 19. Mai 1843 in Christiania als Sohn des Botanikers M. N. Blytt, dessen Arbeiten über die norwegische Flora er später fortsetzte (Norges Flora, Christiania 1867 bis 1874). 1880 wurde er in seinem Geburtsort Professor der Botanik und starb am 18. Juli 1898. Seine Haupttätigkeit war pflanzengeographischen Arbeiten gewidmet. Auf diesem Gebiete hat er mit Glück den Standpunkt von der Bedeutung physikalischer Faktoren für die Pflanzenverteilung vertreten und nach ihnen Norwegen in 6 Formationen eingeteilt; ferner aber hat er hauptsächlich die geschichtlich-geologischen Momente für die Zusammensetzung der Skandinavischen Flora u. a. nachzuweisen versucht, wobei er, Geikies' Theorie über die Eiszeit folgend, den Nachdruck auf das Abwechseln von Zeiträumen mit feuchtem und mildem Klima mit anderen Zeiträumen legte, in denen dasselbe mehr trockenen und kontinentalen Charakter hatte. Die Spuren solcher Veränderungen suchte er u. a. im Bau der Torflager, besonders im südöstlichen Norwegen, wieder zu finden (Essay on the Immigration of the Norwegian Flora during alternating rainy and dry periods. Christiana 1876).

W. Ruhland.

Bock

Hieronymus.

Botaniker. Geboren 1498 zu Heiderbach im Zweibrückischen, war ursprünglich für das Kloster bestimmt, studierte Philologie, Theologie und besonders Medizin, wurde 1523 in Zweibrücken Schullehrer und Aufseher des dortigen Fürstlichen Gartens, den er mit vielen Pflanzen bereicherte. 1532 wurde er (offenbar protestantischer) Prediger zu Hornbach in den Vogesen, war aber auch ärztlich tätig und durchforschte in seinen freien Stunden die dortige Gegend botanisch. Infolge konfessioneller Streitigkeiten vertrieben und in Not geraten, wurde er von Philipp von Nassau, der zu seinen Patienten gehörte, nach Saarbrücken berufen und gastlich aufgenommen. Später trat er sein Predigeramt in Hornbach wieder an und wirkte dort als solcher bis zu seinem am 21. Februar 1554 daselbst erfolgten Tode. Bock wird durch sein Hauptwerk, das New Kreutterbuch, wie es in der ersten (1539) oder bloß Kreutterbuch, wie es in der zweiten (1546) und dritten (1551) Ausgabe heißt, zu den „Vätern der Botanik" gezählt. Nur die beiden letzten Ausgaben sind mit Abbildungen versehen, die nicht so gut sind wie bei seinen Zeitgenossen Brunfels und Fuchs. Sehr anschaulich sind dagegen die Beschreibungen, namentlich des Habitus der Pflanzen, und die Angaben über Standort und Vorkommen sehr sorgfältig. Auch ist das Bestreben, die Pflanzen nach ihrer Verwandtschaft zu ordnen, deutlich erkennbar, speziell bei den Labiaten, Cruciferen, Compositen usw.

Literatur. ***Melchior Adam***, *Vitae germanicorum medicorum, Heidelberg 1620.* — ***E. Meyer***, *Geschichte der Botanik Bd. 4, S. 303.*

W. Ruhland.

Bodländer
Guido.

Geboren am 31. Juli 1855 in Breslau; gestorben am 25. Dezember 1904 in Braunschweig. Er studierte in Breslau, war in den verschiedensten teils wissenschaftlichen, teils praktischen Stellungen tätig, bis er 1899 zum Professor an der technischen Hochschule in Braunschweig ernannt wurde. Dort rief er das Institut für physikalische Chemie ins Leben. Seine Arbeiten bewegen sich zum größten Teil auf dem Gebiet der physikalischen Chemie.

Literatur. ***A. Coehn**, Guido Bodländer. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 38, Heft 18.*

E. Drude.

Boerhave
Hermann.

1668 bis 1738, der große „Systematiker" des 18. Jahrhunderts. Er wurde geboren in Voorhut unweit von Leyden, studierte hier Philosophie, Mathematik, Theologie und Medizin. Anfangs beabsichtigte er, sich der Theologie zu widmen, geriet jedoch wegen einer freisinnigen Aeußerung über Spinoza in den Verdacht des Atheismus und mußte sich so notgedrungen der Medizin ausschließlich zuwenden. Er promovierte 1693 in Harderwyk und ließ sich in Leiden als praktischer Arzt nieder, wo er in seinen Mußestunden Unterrichtskurse an Studenten erteilte. Infolgedessen wurde er 1701 zum Lektor der theoretischen Medizin ernannt und, da seine Lehrtätigkeit große Anerkennung fand, 1709 zum Ordinarius der Medizin. In dieser Stellung wirkte er bis zu seinem Tod, nachdem ihm auch noch die Professuren der Botanik und Chemie übertragen worden waren. Boerhave war ein ausgezeichneter Lehrer und verhalf der Universität Leyden zu großem Glanz. U. a. hat er den ersten klinischen Unterricht systematisch durchgeführt. In seinen beiden Hauptschriften, den Institutiones medicae in usum annuae exercitationis domesticae (Leyden 1708) und den Aphorismi de cognoscendis et curandis morbis in usum doctrinae medicae (Ebd. 1709) stellte er ein abgeschlossenes System der Medizin auf, wobei hauptsächlich für die Physiologie die exakte physikalische Richtung betont wird. Boerhave ist das Haupt einer großen Schule gewesen, der „communis totius Europae praeceptor", wie ihn einer seiner Schüler, der größere Albrecht von Haller, nennt.

Literatur. *Biogr. Lex ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Boissier
Edmond.

Botaniker. Geboren am 25. Mai 1810 in Genf, studierte Naturwissenschaften, besonders Botanik unter Alphonse de Candolle, der ihn zu einer im Jahre 1837 ausgeführten Reise in das Hochgebirge des südlichen Spaniens anregte. Die reiche Ausbeute dieser Reise wurde in den beiden, 1839 und 1845 erschienenen Bänden seiner Voyage en Espagne veröffentlicht. Inzwischen begann er sich mit der Flora der östlichen Mittelmeerländer und des Orients zu beschäftigen, eines Gebietes, das er in mehreren größeren Reisen (1842 Griechenland und Kleinasien, 1846 Aegypten, Sinai-Halbinsel, Palästina und Syrien) selbst besuchte oder bereisen ließ. Als Ergebnis dieser Studien gab er, unterstützt von seinem Freund G. Reuter auf Grund umfangreicher Sammlungen in mehreren Bänden 1867 bis 1883 seine großartig angelegte Flora orientalis heraus, welche das Lebenswerk Boissiers darstellt. Als eine Vorarbeit hierzu können die 1842 bis 1859 erschienenen 19 Faszikel der Diagnoses plantarum orientalium gelten. Zu erwähnen sind noch seine monographischen Bearbeitungen der Plumbaginaceen und der Euphorbiaceen für de Candolles Prodromus, sowie der von ihm angelegte berühmte Botanische Garten zu Valleyres bei Genf mit Kulturen alpiner Pflanzen. Er starb zu Valleyres am 25. September 1885.

W. Ruhland.

Bojanus
Ludwig Heinrich.

Geboren am 16. Juli 1776 zu Buchsweiler im Elsaß; gestorben am 2. April 1827 in Darmstadt. Er studierte in Jena Medizin und promovierte auch daselbst 1797. Darauf ließ er sich nach einer einjährigen wissenschaftlichen Reise in Darmstadt nieder und wurde 1801 Mitglied des Collegium medicum dortselbst. 1806 erhielt er einen Ruf als Professor der Tierarzneischule nach Wilna, woselbst er von 1816 an auch die vergleichende Anatomie vertrat. Er war entsprechend seiner beruflichen Tätigkeit zunächst veterinär-medizinisch tätig, wovon seine 1803 und 1810 erschienenen Schriften Ueber Zweck und Organisation der Tierarzneischulen und Ueber die Seuchen der Haustiere Zeugnis ablegen. Sein bekanntestes Werk ist wohl seine meisterhafte Anatomie der Schildkröte, die lange Zeit ein Muster zoologischer Monographien blieb. Eine Reihe von sehr scharfsinnigen Artikeln sind in der Isis erschienen, die teils die Wirbeltheorie des Schädels, teils die Entwickelung und die Bildung der Eihüllen zum Gegenstand haben. Auch das Gebiet der Zootomie und vergleichenden Anatomie suchte er mit Tatsachen und gesunder Kritik zu bereichern. Für immer ist sein Name wohl an die Entdeckung des Bojanusschen Organs der Niere der Lamellibranchiaten geknüpft.

Literatur. *Allgem. Deutsche Biographie — **J. V. Carus**, Geschichte der Zoologie, München 1872.*

W. Harms.

Boltzmann
Ludwig.

Geboren am 20. Februar 1844 in Wien; gestorben am 16. September 1906 in Duino bei Görz. Er studierte in Wien, Heidelberg und Berlin,

habilitierte sich 1867 in Wien, ging 1869 als Professor der theoretischen Physik nach Graz, 1873 als Professor der Mathematik nach Wien, 1876 als Ordinarius für Physik wiederum nach Graz, 1889 als Professor der theoretischen Physik nach München, 1894 nach Wien, 1900 nach Leipzig, 1902 nach Wien zurück. Boltzmanns Arbeitsgebiete sind in der Hauptsache die kinetische Gastheorie und die Maxwellsche Theorie der elektrischen Erscheinungen. Er hat Untersuchungen über die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, die Elektronentheorie, den Halleffekt, über Thermoelektrizität und Hertzsche Schwingungen unternommen. In einem großen Werke hat er seine Untersuchungen auf dem Gebiete der kinetischen Gastheorie zusammengefaßt. In seinen Prinzipien der Mechanik wie auch in seinen populären Schriften bekennt er sich lebhaft als Anhänger der Atomistik. Da sein Interesse sich späterhin mehr und mehr philosophischen Fragen zuwandte, folgte er gern dem Antrag nach E. Machs Abgang über Naturphilosophie zu lesen. Boltzmanns ursprüngliche Persönlichkeit in Verbindung mit einer anschaulichen und begeisterten Art der Darstellung hat ihm auch als Lehrer eine besondere Wirksamkeit gesichert.

Literatur. ***Des Coudres***, *Leipziger Berichte 58, S. 615 bis 629, 1906.* — ***H. A. Lorentz***, *Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft 5, S. 206 bis 238, 1907.* — ***Voigt***, *Göttinger Nachrichten 1907, S. 69 bis 82.*

E. Drude.

Bonnet

Charles.

Geboren am 13. März 1720 zu Genf; gestorben am 20. Juni 1793 auf seinem Gute Genthod am Genfersee. Er studierte zuerst Jura und promovierte 1743 zum Doctor juris, wandte sich dann aber angeregt durch die „Bibel der Natur" von Swammerdam und den Schriften Réaumurs den Naturwissenschaften zu. Schon seine erste Arbeit, die beweist, daß die Blattläuse sich auf parthenogenetischem Wege vermehren können, erregte die Aufmerksamkeit Réaumurs, der ihn zum korrespondierenden Mitglied der Akademie in Paris vorschlug. Bonnet wandte sich dann den Trembleyschen Versuchen über die Regenerationsfähigkeit der Polypen zu und bestätigte nicht nur dessen Resultate, sondern fand dieselben Erscheinungen auch noch bei einer Reihe von Würmern und Insekten. Auch über die Atmung der Insekten vermittels der Stigmen und über den Bandwurm stellte er Untersuchungen an. Im Alter von erst 30 Jahren, in dem er sich schon einen berühmten Namen errungen hatte, ereilte ihn das Geschick, sein Augenlicht teilweise einzubüßen, so daß ihm mikroskopische Studien fortan versagt blieben.

Seine Hauptwerke sind: Traité d'insectologie, Paris 1745, 2 Bde. Deutsch von Götze 1773. Recherches sur l'usage des feuilles dans les plantes, Leiden 1754. Deutsch von Böckh und v. Gatterer, Ulm 1803. Considérations sur les corps organisés, Genf 1762. Deutsch v. Götze, Lemgo 1773. Contemplation de la nature, Amsterdam 1764 bis 1765, 2 Bde. Deutsch v. Titus, Leipzig 1766. Idées sur l'état futur des êtres vivants, ou palingénésie philosophique. Oeuvres d'histoire naturelle et de philosophie, Neuchâtel 1779 bis 1783, 9 Bde. und 1779 bis 1788, 18 Bde.

Literatur. ***Trembley***, *Memoire pour servir à l'histoire de la vie et des ouvrages de Bonnet, Bern 1794, Deutsch, Halle 1795.* — ***Lemoine***, *Charles Bonnet philosophe et naturaliste, Paris 1850.* — *Herzog* ***v. Caraman***, *Charles Bonnet sa vie et ses oeuvres. Ebenda 1859.* — ***Humbert***, *Charles Bonnet disciple de Montesquieu. In der Bibliothèque universelle 1858.*

W. Harms.

Bordeu

Théophile.

1722 bis 1776, Begründer des Vitalismus. Er wurde geboren und ausgebildet in Montpellier, ließ sich in Paris nieder und erhielt hier eine Stellung als Arzt in der Charité, mußte diese jedoch aufgeben, da er sich durch eine heftige Polemik gegen die älteren Lehrer, die besonders gegen Boerhave gerichtet war, mißliebig gemacht hatte. Da Bordeu die Lücken der Jatrophysik und Jatrochemie und des Stahlschen Animismus gut erkannt hatte, so entschied er sich für den Hippokratismus und suchte diesen zu modernisieren. Nach ihm fühlt und bewegt sich jeder Teil des Körpers auf eine seiner Organisation eigentümlichen Weise. Aus der Harmonie in der Tätigkeit aller dieser Teile resultiert das Leben. Er führte den Begriff „La nature" hierfür ein. Diese hat ihren Sitz in jedem Teil oder Organ und gibt ihnen die Fähigkeit mit, nach der ihnen eigenen Organisation zu existieren. Damit war schon durch Bordeu gleichzeitig auf die Notwendigkeit hingewiesen, die einzelnen Teile zu untersuchen, sowie ihre Funktionen und deren Abhängigkeit von der Organisation eines Keimes festzustellen. Bordeu war damit der Vorläufer der später weiter ausgebauten Anschauung, wonach eine Harmonie und Sympathie der einzelnen Teile mittels gewisser Zentren erweislich ist, wodurch die Wichtigkeit der anatomischen Forschung und die Notwendigkeit, den Zusammenhang der einzelnen Teile kennen zu lernen, bereits deutlich hervortrat.

Literatur. *Biogr. Lex ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Borelli

Alfonso.

1608 bis 1679, einer der Hauptvertreter und Begründer der Jatromechanik im Zeitalter Harveys. Er wurde in Neapel geboren, studierte daselbst und in Rom, war folgeweise Professor in Messina und Pisa, seit 1667 wieder in Messina, von wo er jedoch politisch gemaßregelt nach Rom flüchten mußte, um dort im Patristenkloster sein Leben zu beenden. Hier verfaßte er sein berühmtes Werk De motu animalium, dessen 2. Teil erst posthum erschien.

Es behandelt die Gesetze der lebendigen Bewegung der Tiere, ihre Beeinflussung durch Nerven und Muskelkontraktion, die Hebelwirkung bei Beugung und Streckung der Extremitäten, Anatomie und Mechanik der willkürlichen und gemischten Bewegungen, Kreislauf, Atmung, Ernährung, Fortpflanzung usw. Der Versuch Borellis, die Erscheinungen des gesunden und kranken Lebens auf die Gesetze des Physik zurückzuführen, verdient volle Anerkennung, trotzdem er mißlang und wegen der damaligen Lücken in der physikalischen Erkenntnis mißlingen mußte.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Borgruppe.

a) Bor. b) Aluminium. c) Gallium. d) Indium. e) Thallium. f) Seltene Erdmetalle. g) Aktinium.

a) Bor.

B. Atomgewicht 11,0.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Historisches. 4. Darstellung des Elementes. 5. Verwendung. 6. Charakteristik. 7. Eigenschaften des Elementes. 8. Kolloidales Bor. 9. Borwasserstoff und Boralkyle. 10. Borhalogenverbindungen. 11. Borsauerstoffverbindungen und Borsäuren. 12. Borsulfid und Borselenid. 13. Borstickstoff. 14. Borcarbide und Borsilicide. 15. Boride.

1. Atomgewicht. Die internationale Atomgewichtskommission für 1912 gibt für Bor das Atomgewicht 11,0 an. Die Genauigkeit dieser Zahl ist nicht sehr groß, da die Unsicherheit bereits in der ersten Dezimalen auftritt, was einem Fehler von etwa 1 % des ganzen Wertes entspricht. Das Atomgewicht steht im Einklang mit der Stellung des Bors im periodischen System und der Avogadroschen Hypothese, stimmt aber nicht mit dem Gesetz von Dulong und Petit, da die Atomwärme weit unter dem normalen Werte von ca. 6,4 liegt.

2. Vorkommen. Bor kommt nicht im freien Zustande, sondern nur in Form von Sauerstoffverbindungen in der Natur vor. Borsäure findet sich in vulkanischen Gegenden, wo sie mit Wasserdämpfen aus dem Erdinnern entweicht und dann auskristallisiert, so hauptsächlich in den Lagunen der Maremmen von Toscana. Von wichtigen natürlichen Boraten seien besonders der Boracit und der Borax genannt. Spurenweise kommt Bor in verschiedenen Früchten, im Meerwasser und in Mineralwässern vor.

3. Historisches. Als erste Borverbindung wurde bereits von Geber der Borax angeführt. Die Darstellung der Borsäure gelang 1702 Homberg. Das Bor wurde 1808 von Gay-Lussac und Thénard dargestellt; wenige Jahre später gewannen es auch H. Davy und Berzelius. Rein erhielt es wohl erst Moissan 1895.

4. Darstellung des Elementes. Die Darstellung des Bors beruht auf der Reduktion der Borsäure, des Borax oder anderer Borverbindungen. Als Reduktionsmittel ist früher Natrium, in letzter Zeit besonders Magnesium empfohlen worden. Durch Wiederholung des Reduktionsprozesses mit Magnesium und Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre gelingt es, Bor von 99,6 % zu gewinnen. Auch nach dem Goldschmidtschen Thermitverfahren unter Zusatz von Chloraten und Perchloraten entsteht Bor.

Die verschiedenen Formen des sogenannten „kristallisierten Bors", die Wöhler und St. Claire Deville 1856 zuerst durch Reduktion von Borsäure mit Aluminium darstellten, sind nach älteren Angaben von Hampe und neueren von H. Biltz Aluminiumboride, von denen die Verbindung AlB_{12} besonders sichergestellt ist; teilweise enthalten diese kristallisierten Verbindungen auch noch Kohlenstoff.

5. Verwendung. Borsäure und Borax wirken desinfizierend, ohne merkliche ätzende Eigenschaften zu äußern und finden daher medizinische Anwendung. Borsäure ist auch als Konservierungsmittel für Lebensmittel empfohlen worden, da sie ohne schädliche Wirkungen auf den Menschen sein sollte, was aber nicht unwidersprochen blieb, so daß sie heute in Deutschland zu diesem Zwecke verboten ist. Borsäure hat als Kondensationsmittel bei organischen Synthesen, Borax in der analytischen Chemie, beim Löten von Metallen, zur Darstellung gewisser Glassorten, Glasuren, Emaillen und zum Steifen von Wäsche Verwendung gefunden. Perborate dienen als Bleichmittel.

6. Charakteristik. Das Bor ist rein nur im amorphen Zustande bekannt und fungiert fast ausschließlich als dreiwertiges Element; nur einige — hauptsächlich organische — Verbindungen sind beschrieben worden, in denen das Bor fünfwertig ist. Das Bor selbst ist zur Ionenbildung kaum befähigt, doch liefert es zahlreiche komplexe Anionen durch Anlagerung an andere Ionen oder Molekeln. Im periodischen System steht es in der ersten Horizontalreihe der dritten Gruppe zwischen Beryllium und Kohlenstoff und zeigt Aehnlichkeiten sowohl mit dem Aluminium als auch mit dem Silicium in der nächsten Gruppe. Es hat eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff und bildet das beständige Oxyd B_2O_3. In jüngster Zeit hat man Andeutungen für die Existenz eines Suboxydes B_6O gefunden. In seinen Halogenverbindungen steht es zwischen den typisch salzartigen Berylliumhaloiden und den indifferenten Halogenkohlenstoffverbindungen. Seine Stickstoffverbindung ähnelt dem Cyan.

7. Eigenschaften des Elementes. 7a) *Physikalische Eigenschaften.* Amorphes Bor ist ein braunschwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver. Es ist hart und bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität; die Leitfähigkeit steigt aber rasch mit der Erwärmung. Der Siedepunkt liegt nicht viel unter 2500°; schon bei 1200° ist seine Dampftension merklich. Das Bor scheint zwei Banden- und ein Linienspektrum zu besitzen. Die spezifische Wärme bei 100° ist 0,3066, woraus die Atomwärme 3,4 folgt, d. h. nach dem Gesetz von *Dulong* und *Petit* zu niedrig ist. Dagegen steigt die spezifische Wärme mit der Temperatur, so daß bei 400° die Atomwärme 6,4 sein würde, also dem Gesetze von *Dulong* und *Petit* entsprechend.

7b) *Chemische Eigenschaften.* Reines Bor entzündet sich erst bei 700° an der Luft, während unreines schon bei geringer Temperaturerhöhung verbrennt. Beim Erhitzen im Wasserstoff scheint sich ein Borwasserstoff zu bilden, was man daran erkennt, daß das erkaltete Produkt selbstentzündlich ist und Wasser und Borsäure liefert. Auch mit Stickstoff verbindet sich das Bor, und zwar bei 900° langsam, bei 1200° recht schnell. Mit Chlor, Brom, Schwefel und Selen kann das Bor sich direkt vereinigen; Wasserdampf wird durch Bor bei Rotglühhitze zerlegt.

8. Kolloidales Bor. Bor bildet kolloidale Lösungen. Erhitzt man Boroxyd mit Magnesium auf Rotglut und kocht die erkaltete, gepulverte Masse mit konzentrierter Salzsäure, so geht beim Dekantieren des Rückstandes mit Wasser das Bor in kolloidale Lösung. Diese ist monatelang haltbar und sieht rötlichbraun aus. Der *Tyndall*effekt ist vorhanden. Das gelöste Bor ist negativ elektrisch und fällt durch geringe Elektrolytzusätze aus.

9. Borwasserstoff und Boralkyle. *Borwasserstoff.* Er entsteht durch Vermittelung von Bormagnesium, das durch Zusammenschmelzen von Borsäure oder Bor mit Magnesium darstellbar ist. Durch Zersetzen von Mg_3B_2 mit Wasser entsteht ein Gemenge verschiedener Gase, aus dem durch Abkühlung mit flüssiger Luft weiße Kristalle entstehen, die beim Erwärmen flüssig und schließlich gasförmig werden und der Zusammensetzung B_3H_3 entsprechen; der nicht durch flüssige Luft kondensierte Anteil enthält BH_3 neben Wasserstoffgas. Außerdem sind noch verschiedene andere Borwasserstoffverbindungen beschrieben worden, so daß man die folgende Reihe annehmen kann: BH_3; $H_2B — BH_2$; $HB = BH$; $H_2B — HB — BH_2$; $H_2B — B = BH$; B_3H_3. — Ferro- und Manganbor liefern durch Schwefelsäure gasförmigen Borwasserstoff, während der Zersetzungsrückstand festen enthält. Auch bei der Reduktion von Bornitrid durch Alkaliformiat oder durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf ein Gemisch von Bor und Natriumformiat entsteht Borwasserstoff. *Boralkyle* sind je nach dem Molekulargewicht des Alkyls Gase oder flüchtige Flüssigkeiten, die selbstentzündlich sind und zu Borsäure verbrennen. Sie sind nach dem Typus BR_3 ($R = CH_3$, C_2H_5 usw) gebaut.

10. Borhalogenverbindungen. *Borfluorid* wird erhalten durch Zusammenschmelzen von wasserfreier Borsäure mit der doppelten Menge kieselsäurefreien Flußspats oder durch Erhitzen von Borfluorkalium mit Borsäure und konzentrierter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch, das bei — 110° unter starkem Druck verflüssigt werden kann. Spez. Gew. 2,37. Von Wasser wird es stark absorbiert; es bildet mit NH_3, PH_3 und zahlreichen organischen Stoffen komplexe Verbindungen. *Borfluorwasserstoff* entsteht beim Einleiten von Borfluorid in Wasser oder beim Auflösen von Borsäure in Flußsäure (hierbei entstehen wahrscheinlich auch Fluorborsäuren). Der Borfluorwasserstoff oder die Borfluorwasserstoffsäure ist vor allem in wässeriger Lösung bekannt, worin die Ionen $H^{\cdot}$ und BF_4' vorhanden sind. Die Säure bildet zahlreiche — meist kristallisierfähige — Salze, die mit Ausnahme des Kaliumsalzes leicht in Wasser löslich sind und hydrolytisch gespalten werden; beim Glühen entweicht BF_3, während Metallfluoride zurückbleiben. *Fluorborsäuren.* Säuren, welche im Anion Bor, Sauerstoff und Fluor enthalten, sind verschiedentlich beschrieben worden. In den Lösungen dieser Verbindungen liegen komplizierte Gleichgewichte vor. Die Fluorborsäuren entstehen beim Auflösen von Borsäure in konzentrierter Flußsäure, beim Einleiten von Borfluorid in Wasser, beim Zusammenschmelzen von Fluorkalium mit Borsäureanhydrid. Die Säuren bilden Salze, aus denen mit Wasserstoffsuperoxyd *fluorüberborsaure Salze* entstehen. Es erscheint fraglich, ob die beschriebenen Säuren und Salze wirklich chemische Individuen sind. *Borchlorid* wird aus Bor durch Erhitzen im Chlorstrome oder durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemenge von Borsäure mit Kohle erhalten. Farblose leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht (Entwickelung von Salzsäure). Bei Gegenwart von Kohle wird das Chlorid durch Wasserstoff bei 1500° oder durch den elektrischen Funken zu Bor reduziert. Es bildet viele Additionsprodukte, z. B. mit NH_3, PH_3 usw. Auch *Oxychloride*

sind beschrieben worden. Borbromid. Darstellung analog wie beim Chlorid. Farblose, dicke, stark rauchende Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur als das Chlorid siedet und ähnliche Komplexverbindungen liefert. Borjodid. Darstellung analog wie beim Chlorid. Farblose, sehr hygroskopische Kristalle. Auch Borbromjodide sind bekannt.

11. Borsauerstoffverbindungen und Borsäuren. Mit Sauerstoff bildet das Bor die Verbindung B_2O_3, die als Boroxyd oder Borsäureanhydrid bezeichnet wird. Es entsteht durch Verbrennung vor Bor, durch Behandlung von Bor mit Salpetersäure oder durch Erhitzen von Borsäure. Spröde, glasartige Masse, die bei dunkler Rotglut (577°) schmilzt. Boroxyd beeinflußt den Brechungsindex von Alkalisilikatgläsern, indem mit wachsendem Gehalt von B_2O_3 das Lichtbrechungsvermögen anfangs zunimmt, dann ein Maximum erreicht und schließlich bis unter den Wert für das B_2O_3-freie Glas sinkt. Boroxyd ist sehr feuerbeständig und ist daher neuerdings zum Aufschließen von Silikaten empfohlen worden. Beim Lösen in Wasser entsteht eine beträchtliche Erwärmung. Das Molekulargewicht entspricht der doppelten Formel B_4O_6. Mit vielen Metalloxyden liefert es charakteristisch gefärbte Gläser; Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium reduzieren es in der Hitze, Kohle dagegen nicht. Borsäuren. Die normale Borsäure (Orthoborsäure) H_3BO_3 ist im freien Zustande bekannt. Außerdem existieren noch „kondensierte Säuren", deren Formeln sich aus H_3BO_3 durch Wasserabgabe herleiten; so entsteht bei 107 bis 108° Metaborsäure HBO_2 und bei 138 bis 140° Pyroborsäure $H_2B_4O_7$. Bei stärkstem Erhitzen entsteht schließlich Boroxyd. Die Orthoborsäure wird dargestellt, indem man eine Boraxlösung in heißem Wasser mit Salz- oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt; beim Erkalten kristallisiert die Borsäure aus. Die in Europa verwendete Borsäure stammt aus Toscana (vgl. unter 2 „Vorkommen"), oder wird aus Boraten, z. B. dem Borocalcit CaB_4O_7 gewonnen. Weiße schuppige, schwach perlglänzende, durchscheinende, fettig anzufühlende Blättchen. Spez. Gew. bei 0° 1,5463, bei 80° 1,3828. Normalität der gesättigten Lösung bei 13° 0,620, bei 20° 0,7915, bei 25° 0,8999. Die Lösungswärme der Orthoborsäure ist negativ. Auch in organischen Lösungsmitteln ist die Borsäure etwas löslich. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure: Dissoziationskonstante bei 25° $6{,}5 \cdot 10^{-10}$. Bei der Dissoziation handelt es sich so gut wie ausschließlich um Bildung der Ionen $H^{\cdot}$ und H_2BO_3'. Trotz ihrer großen Schwäche zerlet die Borsäure Salze stärkerer Säuren, die flüchtiger sind (Sulfide, Karbonate). Die Salze der Borsäuren (Borate) sind hydrolytisch gespalten. Die angegebenen Formeln der Borate sind z. T. sehr kompliziert, und es ist fraglich, wie weit die beschriebenen Salze wirklich chemische Individuen sind. Die Borsäure bildet zahlreiche komplexe Verbindungen. Von solchen mit anorganischen Stoffen sind besonders die Borwolframsäuren bekannt. Von organischen Komplexverbindungen haben hauptsächlich die mit Alkoholen Bedeutung, da die Glycerin- und Mannitborsäuren so stark sind, daß sie direkt titriert werden können, wozu die reine Borsäure zu schwach ist. Als Reaktion für Borsäure wichtig ist die grüngesäumte Flamme, mit welcher eine alkoholische Borsäurelösung verbrennt, indem sich Borsäureester verflüchtigt. Bekannt ist weiterhin, daß Borsäure und ihre Salze nach dem Befeuchten mit Salzsäure Curcumapapier rotbraun färben. Perborsäure und Perborate entstehen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Alkaliperoxyden auf Borsäure oder Borate oder bei der Elektrolyse von Borsäure an der Anode. Die Brauchbarkeit der zweiten Methode ist zweifelhaft. Die Perborate wirken stark oxydierend und finden daher als Zusätze bei Bleich- und Waschmitteln Verwendung. Die Molekularformel der Perborsäure ist HBO_3. Bei längerem Stehen werden die Perborate merklich zersetzt. Es sind auch noch die Natriumsalze von Ueberborsäuren anderer Zusammensetzung beschrieben worden.

12. Borsulfid und Borselenid. Beim Glühen von Bor in Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff, beim Erhitzen von Ferro- oder Manganbor mit Schwefelwasserstoff oder bei der Einwirkung von Borsäure und Boraten auf Schwefelverbindungen entsteht das dem Boroxyd analoge Sulfid B_2S_3. Es bildet feine weiße Nadeln, deren spez. Gew. nahe bei 1,55 liegt und die bei 310° zu schmelzen beginnen. Mit Wasser zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Boroxyd. Durch Auflösen von Borjodid und Schwefel in Schwefelkohlenstoff soll sich auch ein unbeständiges Pentasulfid B_2S_5 bilden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Borbromid bildet sich die Sulfometaborsäure, deren Formel nach der Molekulargewichtsbestimmung in benzolischer Lösung $H_2B_2S_4$ ist. Borselenid, Be_2Se_3 entsteht und verhält sich ähnlich wie das Sulfid.

13. Borstickstoff. Beim Glühen von Bor in Stickstoff, Luft oder verschiedenen Stickstoffverbindungen (NH_3, NO, CN) oder beim Glühen von Borsäure und Boraten mit Stickstoffverbindungen entsteht der Borstickstoff NB als weißes, talgartig anzufühlendes, ziemlich indifferentes Pulver. Hält

man bei der Darstellung die Temperatur möglichst niedrig, so bildet der Borstickstoff eine farblose Gallerte, die erheblich reaktionsfähiger ist. Aus Bortrisulfid und Ammoniak oder Borchloridammoniak resp. aus Borbromid und Ammoniak entsteht Borimid $B_2(NH)_3$, das beim Erhitzen ebenfalls Borstickstoff liefert. Boramid $B(NH_2)_3$ bildet sich durch Zusammenbringen von Ammoniak und Borchlorid resp. -bromid. Durch Erhitzen der komplexen Verbindung $BBr_3.PH_3$ auf 300° oder aus Borphosphorjodid und Wasserstoff entsteht Borphosphor als selbstentzündlicher gelber Körper. Aus Borsäure und Phosphorsäure entsteht weißes Borphosphat BPO_4, das zur quantitativen Borsäurebestimmung empfohlen worden ist.

14. Borcarbide und Borsilicide. Durch Elektrolyse von schwach geglühter Borsäure mit Kohlepulver entsteht B_2C_2 als eine glänzende, dem Graphit ähnliche schwarze Substanz. Im elektrischen Ofen aus den Elementen oder durch Auflösen von Bor und Kohlenstoff in Metallen und Erhitzen im elektrischen Ofen bildet sich B_6C in schwarzen glänzenden Kristallen, die so hart sind, daß sie Diamanten polieren. Borcarbid entsteht auch aus Borchlorid durch Wasserstoff bei Gegenwart von Kohle von 1450° an. Borcarbid wird als Zusatz zu Metallfäden in Glühlampen oder zu Bogenlichtkohlen empfohlen.

Borsilicide. Aus den Elementen im elektrischen Ofen wurden die beiden Verbindungen SiB_3 und SiB_6 erhalten. Sie sind sehr hart und leiten die Elektrizität.

15. Boride. Bei hohen Temperaturen vereinigt sich Bor mit Metallen zu Boriden, die z. T. sehr hart, und z. T. im Gegensatz zu den Carbiden gegen Wasser widerstandsfähig sind.

Literatur. *Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3 1906.*

W. Herz.

b) Aluminium.

Al. Atomgewicht 27,1.

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Historisches. 4. Darstellung. 5. Verwendung. 6. Charakteristik des Elementes. 7. Eigenschaften des Elementes. 8. Analytisches Verhalten. 9. Legierungen. 10. Aluminiumalkyle. 11. Aluminiumhaloide. 12. Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd. 13. Aluminate. 14. Aluminiumschwefelverbindungen. 15. Aluminiumstickstoffverbindungen. 16. Aluminiumphosphorverbindungen. 17. Aluminiumkohlenstoffverbindungen. 18. Aluminiumsilikate.

1. Atomgewicht. Das von der internationalen Atomgewichtskommission 1912 angegebene Atomgewicht 27,1 steht in Uebereinstimmung mit dem Gesetz von Dulong und Petit, der Regel von Avogadro (Aluminiumchloriddampf), der Isomorphie der Alaune und dem periodischen System. Trotz zahlreicher Versuche zur genauen Bestimmung des Atomgewichtes ist bereits die erste Dezimale unsicher.

2. Vorkommen. Das Aluminium ist in seinen Verbindungen das verbreitetste Metall. Ein Zwölftel der Erdoberfläche soll daraus bestehen. Sein Oxyd ist der Korund, dessen Varietäten der Rubin, Saphir und der Smirgel sind. Auch kristallisierte Hydroxyde kommen vor, von denen neben dem reinen Diaspor und Hydrargillit der stets eisenhaltige Bauxit das technisch wichtigste ist. Zu den Aluminaten gehören die verschiedenen Spinelle. Erwähnenswert ist sodann der Kryolith ein Natriumaluminiumfluorid, und der Türkis, Aluminiumphosphat. Außerordentlich häufig ist das Vorkommen der Aluminiumsilikate, wozu die Porzellanerde und die verschiedenen Formen des Tons gehören. Doppelsilikate sind unter anderen die Feldspate, Glimmer, Granaten, Chlorite usw. Im Gegensatz zu dieser großen Verbreitung in der anorganischen Welt ist Aluminium in der organisierten nur wenig und nur in vereinzelten Fällen nachgewiesen worden.

3. Historisches. Der Alaun ist schon den Alten bekannt gewesen, die unter dem Namen alumen eine ganze Zahl von styptisch schmeckenden Verbindungen zusammenfaßten. Paracelsus unterschied den Alaun von den Vitriolen und Marggraf die Tonerde vom Kalk. Die ersten — wenn auch erfolglosen — Versuche zur Darstellung des in der Tonerde vorhandenen Metalles wurden 1808 von Davy und dann von Berzelius gemacht. Durch Reduktion von Aluminiumchlorid mit Natrium resp. Kalium erhielt 1828 Wöhler zum ersten Male das Aluminium; nach einer entsprechenden Methode wurde dann durch Saint Claire-Deville das Metall fabrikmäßig dargestellt. 1854 erhielt es Bunsen auf elektrolytischem Wege aus Natriumaluminiumchlorid.

4. Darstellung. Die wichtigste Methode zur Darstellung des Aluminiums (Hall-Héroult-Prozeß) beruht auf der Elektrolyse von Tonerde in einer Lösung von Kryolith. An der Kathode scheidet sich das Metall ab, während die aus Kohle bestehende Anode zu Kohlenoxyd verbrennt. Für die Reindarstellung des Metalls besonders wichtig ist die Reinheit der Ausgangsmaterialien. Die Gewinnung der reinen (besonders sehr kieselsäurearmen) Tonerde erfolgt hauptsächlich aus Bauxit, der durch Glühen mit Soda oder Aufschließen mit Natronlauge und Zersetzung des so gebildeten Natriumaluminats verarbeitet wird.

5. Verwendung. Der größte Teil des Aluminiums wird in der Eisen- und Stahlindustrie verbraucht, indem ein geringer Zusatz das Eisen von Oxydul befreit, es dünnflüssiger macht und Blasenbildung verhindert. Weiterhin wird das Aluminium in großen Mengen bei dem Goldschmidtschen Thermitverfahren zur Darstellung von Metallen und Erzeugung von hohen Temperaturen verwendet. Die Benutzung von Aluminiumgefäßen zu Kochgeschirr usw. ist von sanitärem Gesichtspunkte aus unbedenklich. Auch zahlreiche Legierungen des Aluminiums sind im Gebrauch. Aluminiumsalze finden in der Medizin, in der Papierfabrikation zum „Leimen" (das Papier verliert die Eigenschaft des Fließens), als Beizmittel in der Färberei, beim Gerben und in der Porzellan- und Ultramarinfabrikation Verwendung.

6. Charakteristik. Das Aluminium bildet fast ausschließlich dreiwertige Verbindungen. Andeutungen der Bildung eines Suboxyds sind bei der Elektrolyse an Aluminiumanoden, beim Erhitzen des Metalls an der Luft auf bestimmte Temperaturen oder bei der Behandlung des geschmolzenen Metalles mit Sauerstoff bei 6000 Atmosphären gefunden worden; auch ein Aluminiumsulfür wurde beschrieben; doch stehen genauere Untersuchungen über zweiwertiges Aluminium noch aus. Die farblosen, positiven dreiwertigen Aluminium-Ionen sind schwach, weshalb die Aluminiumsalze, besonders die von schwachen Säuren, hydrolytisch gespalten werden; ihre Lösungen reagieren daher sauer. Mit organischen Verbindungen, die Hydroxylgruppen enthalten, bildet Aluminium komplexe Verbindungen, weshalb bei Gegenwart von Zucker, Glyzerin usw die üblichen Fällungen als Aluminiumhydroxyd verhindert werden. Im periodischen System steht es in der dritten Gruppe als höheres (metallischeres) Homologes des Bors.

7. Eigenschaften des Metalles. a) Physikalische Eigenschaften. Aluminium ist weiß, mit einem Stich ins bläuliche. Spezifisches Gewicht bei 20^0 2,70. Schmelzpunkt 658^0. Schmelzwärme pro Grammatom 6,5 Cal. Siedepunkt 1800^0; verflüchtigt sich im Vakuum bei 1100^0. Spezifische Wärme bei 0^0 0,2079, zwischen 15 und 435^0 0,2356. Brechungskoeffizient für Rot 1,48, für Blau 1,01. Guter Leiter von Wärme und Elektrizität. Das elektrolytische Potential ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.; in der Spannungsreihe steht es wahrscheinlich zwischen Magnesium und Mangan.

b) Chemische Eigenschaften. Das Aluminium reagiert mit Sauerstoff nur wenig, da sich eine schützende Oxydhaut bildet. Hierauf und auf seiner Widerstandsfähigkeit gegen Wasser beruht seine technische Verwendbarkeit. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nur langsam angegriffen; konzentrierte löst es schneller unter Entwickelung von Schwefeldioxyd. Salpetersäure greift Aluminium in der Kälte nur langsam an (passives Aluminium), während Salzsäure normal lösend wirkt. Kali- und Natronlauge lösen das Metall unter Aluminatbildung und Wasserstoffentwickelung; Ammoniak greift es nur in konzentrierter Form an. Salzlösungen, Chloride, Karbonate, Phosphate, Borate greifen das Metall an und rufen eine stärkere Einwirkung von Säuren hervor, was vielleicht auf elektrochemischen Vorgängen beruht. Kolloidales Aluminium ist als Produkt elektrischer Zerstäubung erhalten worden.

8. Analytisches Verhalten. Die wichtigste Reaktion zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums beruht auf der Bildung des Hydroxyds, das ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt besitzt. Um die Bildung einer kolloidalen Aluminiumhydroxydlösung zu verhindern, setzt man Ammoniumsalze hinzu. Die starken Basen Kali- und Natronlauge lösen das zuerst gefällte Hydroxyd als Alkalialuminat wieder auf. Dagegen ist die Fällung durch Ammoniak quantitativ. Das Hydroxyd wird als Al_2O_3 zur Wägung gebracht. Infolge Hydrolyse fällen auch Alkalikarbonate und -sulfide das Aluminium als Hydroxyd.

9. Legierungen. Einige Legierungen des Aluminiums haben eine praktische Bedeutung, so die Aluminiumbronze, welche 5 bis 12 % Aluminium enthält und goldähnlich aussieht. Wegen ihrer großen Festigkeit und Elastizität wird diese Legierung für physikalische Apparate verwendet. Eine Legierung mit Magnesium ist unter dem Namen Magnalium bekannt. Bei der Einwirkung von Aluminiumfeilspänen auf verdünnte Sublimatlösung entsteht ein Amalgam, das schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzt und an feuchter Luft weiße, watteartige Tonerde liefert. Legierungen von Mangan mit Aluminium sind stark magnetisch. Die Verbindungsfähigkeit und Mischbarkeit des Aluminiums mit anderen Metallen ist nach den Methoden der thermischen Analyse bereits in vielen Fällen genau studiert worden. So hat man u. a. die Verbindungen AlSb, $FeAl_3$, Co_3Al_{13}, CoAl, Co_2Al_3, $NiAl_3$, $NiAl_2$, NiAl, $CuAl_2$, $AlAg_2$, $AlAg_3$, Au_4Al, Au_5Al_2, Au_2Al, $CaAl_3$, Mg_4Al_3 feststellen können. Wie sonst zeigt sich auch hier, daß bei den gegenseitigen Metallverbindungen die übliche Wertigkeit nicht zum Ausdruck kommt. Aluminium bildet mit Thallium, Blei, Wismut, Cadmium, Calcium, Kalium und Natrium zwei flüssige Schichten. Aluminium und Zinn zeigen ein einfaches Eutektikum, ohne Misch-

kristalle oder Verbindungen zu liefern. Mit Eisen, Cobalt, Nickel, Silber und Kupfer bildet das Aluminium unter Umständen außer den erwähnten Verbindungen noch Mischkristalle; mit Zink entstehen nur Mischkristalle. Wie kompliziert die Verhältnisse sein können, zeigt die Untersuchung der Aluminiumbronzen,; die Schmelzkurve Aluminium-Kupfer zeigt 7 Teile, denen 6 Reihen fester Lösungen und eine Verbindung ($CuAl_2$) entsprechen.

10. Aluminiumalkyle. Ein Aluminiumwasserstoff ist nicht bekannt; dagegen sind Aluminiumalkyle durch Einwirkung von Aluminium auf Quecksilberalkyle bei 100° hergestellt worden. Sie entzünden sich an der Luft und werden von Wasser zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist AlR_3 (R = Organisches Radikal); ihre Molekeln sind vielfach assoziiert.

11. Aluminiumhaloide. Aluminiumfluorid. AlF_3 wird durch Einwirkung von Flußsäure auf Aluminium oder Aluminiumoxyd bei Rotglut oder aus Kryolith durch Zusammenschmelzen mit Aluminiumsulfat gewonnen. Das wasserfreie Salz ist so gut wie unlöslich in Wasser, Säuren und Basen. Von Hydraten ist das beständigste $AlF_3 . 3H_2O$. Aluminiumfluorid kann wie das Borfluorid komplexe Säuren bilden, denen Salze entsprechen; am bekanntesten davon ist der Kryolith Na_3AlF_6, doch ist die ihm zugehörige Säure nicht bekannt. Aluminiumchlorid. Das wasserfreie Salz wird aus dem Oxyd durch Glühen mit Kohle und Chlor oder durch Erwärmen von Aluminium im Chlor- oder Chlorwasserstoffstrome dargestellt. Das wasserhaltige Salz entsteht durch Auflösen des Metalles oder Oxydes in Salzsäure, Eindampfen und Auskristallisation. Das wasserfreie Salz ist eine farblose, kristallinische Masse, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur einen meßbaren Dampfdruck besitzt und bei 183° unter Atmosphärendruck sublimiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 193° und ist nur unter erhöhtem Druck zu beobachten. Es ist stark hygroskopisch und bildet an feuchter Luft Nebel. Seine Lösung ist hydrolytisch gespalten: Hydrolysenkonstante $K . 10^{-4} = 0{,}51$. Das Salz ist in fast allen organischen Solventien löslich. Seine Dampfdichte zeigt, daß bei niederer Temperatur Doppelmolekeln Al_2Cl_6 bestehen, die beim Steigen der Temperatur in einfache $AlCl_3$ dissoziieren. Auch in wässeriger Lösung ist das Salz polymerisiert. Die Lösungswärme von 1 Grammatom Al in der gerade nötigen Menge Salzsäure beträgt 127 Cal. Das Aluminiumchlorid wirkt bei zahlreichen Reaktionen (z. B. den Friedel-Craftsschen Synthesen) als Katalysator, was vielleicht durch Zwischenreaktionen bedingt ist. Demnach hat man zahlreiche Doppelverbindungen des Chlorids mit organischen Verbindungen isolieren können. Auch mit anorganischen Verbindungen, besonders Chloriden, sind Komplexverbindungen bekannt. Aluminiumbromid. Entstehung und Verhalten sind dem Chlorid analog. Schmelzpunkt 93°. Siedepunkt 260°. Das wasserfreie Salz liefert mit wenig Wasser explosionsartige Zersetzung. Aluminiumjodid ist dem Bromid sehr ähnlich. Schmelzpunkt 125°. Siedepunkt 350°.

12. Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd. Aluminiumoxyd, Tonerde Al_2O_3. Das Aluminiumoxyd kommt in der Natur in verschiedenen Varietäten vor, die je nach ihren Verunreinigungen ein verschiedenes Aussehen haben und in kristallisierter Form hauptsächlich als Korund (farblos), Rubin (rot) und Saphir (grün) und in kristallinischer als Smirgel unterschieden werden. Synthetisch entsteht das Aluminiumoxyd auf pyrochemischem Wege aus den Elementen beim Erhitzen, durch Glühen der Hydrate und mancher Salze (mit flüchtigen Säuren) an feuchter Luft. Der Rubin ist synthetisch durch Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Ammoniakalaun bei 2700° und nach dem Goldschmidtschen Verfahren gewonnen worden. Letzteres benutzt die sehr große Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff, die sich schon aus der sehr beträchtlichen Bildungswärme des Oxyds ($^1/_3$ Al + ½ O = 66 Cal) erkennen läßt. Beim Goldschmidtschen (Thermit-) Verfahren werden Schwermetalloxyde mit Aluminium gemischt, worauf die Reaktion Schwermetalloxyd + 2Al = Schwermetall + Al_2O_3 dadurch eingeleitet wird, daß man an einer Stelle des Gemisches durch Abbrennen des Magnesiumdrahtes einer Zündkirsche (feingepulvertes Aluminium mit einem Oxydationsmittel) die Temperatur erhöht. An dieser Stelle beginnt die erwähnte Reaktion, die sich dann infolge der Reaktionswärme durch die ganze Masse fortsetzt. In dieser Art lassen sich zahlreiche Metalle, z. B. Chrom und Mangan, rein darstellen und Temperaturen bis 3000° erzielen. — Spezifisches Gewicht der Tonerde 3,725 bis 4,11. Die Dichte ist von der Modifikation abhängig in dem Sinne, daß die bei höherer Temperatur gebildete schwerer ist. Aluminiumoxyd verdampft bei 5 mm Druck über 1900° sehr lebhaft; unter Stickstoff war es bei 2065° zu einer dünnen Flüssigkeit geschmolzen. Die Härte ist sehr bedeutend. worauf die Verwendung des Oxyds als Schleif- und Poliermittel beruht. In Wasser ist das Oxyd unlöslich. In amorphem Zustande löst es sich leicht in Säuren; durch Glühen oder beim Altern wird die Löslichkeit vermindert. Die kristallisierten Modifikationen lösen sich kaum. In Laugen löst sich das Oxyd unter

Aluminatbildung. Durch Kohle wird das Oxyd bei hoher Temperatur in Metall und Carbid verwandelt. Aluminiumhydroxyde. In der Natur kommen drei kristallisierte Hydroxyde vor: der Diaspor AlOOH der Hydrargillit $Al(OH)_3$ und der Bauxit $Al_2O(OH)_4$. Aus Aluminiumsalzen fällt durch hydroxylhaltige Fällungsmittel das Hydroxyd als gallertiger Niederschlag aus; beim Trocknen wird dasselbe allmählich ein weißes Pulver. In Wasser ist das Hydroxyd kaum löslich, dagegen leicht in Säuren. Das frisch gefällte Hydroxyd ist leicht in Alkalilaugen löslich, und zwar braucht dazu $1Al(OH)_3$ gerade 1NaOH; das trockene „gealterte" Hydroxyd beansprucht größere Natronmengen. Die Löslichkeit beruht auf der Bildung eines Alkalialuminates. Seinem chemischen Verhalten nach ist also das Aluminiumhydroxyd ein amphoterer Stoff, indem es sowohl als Säure wie als Base fungieren kann. Durch anhaltendes Kochen geht das Aluminiumhydroxyd schließlich in eine alkali- und säureunlösliche Modifikation über. Wichtig ist die Eigenschaft des Aluminiumhydroxyds mit Farbstoffen, unlösliche gefärbte Verbindungen (Farblacke) zu geben, so daß es die Farbe auf der Gewebefaser fixiert. Aluminiumhydroxyd hat auch noch für andere Stoffe ein starkes Adsorptionsvermögen. Bei der Hydrolyse der Aluminiumsalze entsteht kolloidales Aluminiumhydroxyd, das sehr unbeständig ist und leicht koaguliert. Die kolloidale Form ist auch durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Ammoniaklösung zu Aluminiumsalzlösungen oder durch Auflösung von reinem Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchloridlösung und darauf folgende Dialyse zu gewinnen. Das Aluminiumhydroxydhydrosol ist positiv elektrisch geladen.

13. Aluminate. Vom Diaspor $HAlO_2$ leiten sich verschiedene unlösliche Salze ab, wie $Mg(AlO_2)_2$, $Fe(AlO_2)_2$, $Zn(AlO_2)_2$. Sie kommen in der Natur regulär kristallisierend (Oktaeder) vor und werden Spinelle genannt. Sie sind synthetisch nach dem Goldschmidtschen Verfahren herstellbar. Aluminate entstehen auch durch Auflösen von Aluminium oder frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in Kali- und Natronlauge, wobei das Verhältnis stets 1 Al auf 1 Alkali ist. Auch elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung zeigen, daß die Lösungen Aluminate von der Formel $NaAlO_2$ enthalten, die allmählich zerfallen. Gealtertes $Al(OH)_3$ braucht zur Auflösung unter Umständen 3NaOH, woraus man vielleicht schließen kann, daß sich hier ein Aluminat $Al(ONa)_3$ bildet, das dann allerdings sehr bald der Hydrolyse unterliegen wird. Durch Zusammenschmelzen von Tonerde mit den Hydroxyden von Kalium, Natrium, Baryum und Calcium entstehen ebenfalls Aluminate, deren Formeln z. T. aber als noch nicht sicher festgestellt gelten müssen. Das Calciumaluminat spielt vielleicht bei dem Hydratations- und Erhärtungsvorgang der hydraulischen Mörtel eine Rolle.

14. Aluminiumschwefelverbindungen. Aluminiumsulfid entsteht beim Zusammenschmelzen der beiden Elemente und hat die Zusammensetzung Al_2S_3. Es wird durch Wasser zersetzt. Bei der Darstellung in sehr hoher Temperatur oder bei Gegenwart von reduzierenden Mitteln bildet sich auch ein Sulfür AlS. Aluminiumsulfat. Zur Darstellung wird entweder Tonerde in Schwefelsäure gelöst und die Lösung durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht, oder man wandelt bei höherer Temperatur das Silikat in Sulfat um. Es sind eine ganze Zahl von Hydraten beschrieben worden. Bei tiefen Temperaturen bildet sich $Al_2(SO_4)_3 \cdot 27H_2O$; aus verdünnten Lösungen fällt durch Alkohol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, das an feuchter Luft in $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ übergeht. Die genaueren Existenzgrenzen dieser und anderer Hydrate sind noch nicht untersucht. Das Sulfat mit $18H_2O$ findet sich bei Vulkanen als Federalaun vor. Auch verschiedene basische Sulfate sind beschrieben; am besten bekannt ist der Aluminian $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 12H_2O$ und der Aluminit $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$. Ein saures Salz $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ist durch Behandeln des Sulfates mit Schwefelsäure hergestellt worden. Die Lösung des Aluminiumsulfats in Wasser ist hydrolysiert und reagiert sauer; die Hydrolyse beträgt bei 100° in 0,08 normaler Lösung ca. 11 %. In 100 Teilen Wasser sind bei 0° 31,3, bei 20° 30,1 und bei 50° 52,1 g wasserfreies Sulfat gelöst. Die Hydrate verwittern bei gewöhnlicher Temperatur nicht, halten also das Kristallwasser sehr fest; diesem Verhalten entspricht ihre hohe Hydratations- und Lösungswärme. Bei 770° geht das Sulfat in Oxyd über. Alaune. Unter Alaunen versteht man in Oktaedern kristallisierende Doppelsulfate, welche ein einwertiges und ein dreiwertiges Metall und 24 Molekeln Kristallwasser enthalten, also z. B. $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. An Stelle des Kaliums können die anderen Alkalimetalle, Silber und Thallium eintreten, an Stelle des Aluminiums hauptsächlich dreiwertiges Eisen, Mangan und Chrom. Die Formel der Alaune kann in halbierter Gestalt $KAl(SO_4)_2 12H_2O$ geschrieben werden. Der wichtigste Vertreter ist der Kalialaun oder kurzweg Alaun genannt. Dieser Alaun kann durch Rösten des natürlichen Alaunsteins (Alunit) $K_2SO_4 \cdot 3(AlO)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ und Lösen des Röstproduktes in Wasser hergestellt werden.

Weiterhin kann man pyrithaltigen Alaunschiefer (Gemenge von Aluminiumsilikaten) zur Gewinnung benutzen, der langsam verwittert, wobei Schwefelsäure entsteht, die das Silikat zersetzt. Nach dem Auslaugen des so gebildeten Aluminiumsulfats und Zusatz von Kaliumsulfat zur Lösung kristallisiert der Alaun aus. Natürlich kann man nach dieser Methode Alaun auch aus anders gewonnenem Aluminiumsulfat bereiten. Der Alaun kristallisiert normal in Oktaedern, doch bilden sich unter gewissen Bedingungen auch Würfel. Der Alaun ist in Wasser schwerer löslich als seine Komponenten (100 Teile Wasser lösen bei 0^0 3,9, bei 20^0 25,1 und bei 40^0 30,0 g Alaun auf); in Alkohol ist er unlöslich. Der Geschmack seiner Lösung ist zusammenziehend. Setzt man zu einer Alaunlösung Aluminiumhydroxyd, Natriumkarbonat oder Natriumhydroxyd, so scheidet sich ein basisches Salz $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 2Al(OH)_3$ ab, das sich bald wieder auflöst und eine neutral reagierende Lösung gibt (neutraler Alaun). Diese findet wegen ihres hohen $Al(OH)_3$-Gehaltes in der Färberei Verwendung. Beim Erhitzen gibt der Alaun sein Kristallwasser ab und geht schließlich in die wasserfreie Verbindung, den „gebrannten Alaun", über. Der Umwandlungspunkt in das wasserfreie Salz liegt etwas über seinem Schmelzpunkt 92,5⁰. Die Lösung des Alauns enthält die Ionen $K^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, SO_4''; nur in konzentrierten Lösungen läßt sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen und Gefrierpunktsmessungen nachweisen, daß etwas von dem Doppelsalz in komplexer Form gelöst ist. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt allmählich zu, was auf eine langsam fortschreitende Hydrolyse hinweist. Die Löslichkeit der anderen Alkalialuminiumalaune sinkt mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls.

15. **Aluminiumstickstoffverbindungen.** Aluminiumnitrid entsteht aus den Elementen bei hoher Temperatur, aus Aluminium und Stickstoffwasserstoffverbindungen oder Cyan und schließlich durch Einwirkung von Stickstoff auf Aluminiumcarbid oder -bronce. Als Verunreinigung findet es sich in fast allen Aluminiumsorten vor. Beim Verbrennen liefert es Aluminiumoxyd; durch Wasser wird es unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Mit Säuren entsteht Tonerde und Ammoniumsalz. Aluminiumnitrat wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tonerde oder Aluminium bei 100^0 gewonnen. Farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmelzpunkt 70^0, die bei höherer Temperatur unter Bildung basischer Salze und zuletzt von Aluminiumhydroxyd zersetzt werden. Die Lösung ist hydrolytisch gespalten und löst Aluminiumhydroxyd auf.

16. **Aluminiumphosphorverbindungen.** Aluminiumphosphate von wechselnder Zusammensetzung sind durch Fällung oder Zusammenschmelzen darstellbar. Das normale Salz hat die Formel $AlPO_4$. Der Türkis besitzt die Zusammensetzung $2Al_2O_3 . P_2O_5 . 5H_2O$ und verdankt seine blaue Farbe einem geringen Kupfergehalt.

17. **Aluminiumkohlenstoffverbindungen.** Aluminiumcarbid entsteht aus den Elementen (bei 650^0 langsam, bei 1400^0 schnell) oder aus Aluminiumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen. Das Aluminiumcarbid Al_4C_3 zerfällt durch Wasser in Methan und Aluminiumhydroxyd. Aluminiumcarbonat ist in reinem Zustande nicht beständig. Dagegen entstehen bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Alkalialuminate bei niedriger Temperatur basische Karbonate. Durch Zusammenbringen von Aluminiumsalzen mit Alkalikarbonaten fällt wohl wesentlich Aluminiumhydroxyd aus, das Alkalikarbonat oder basische Salze mitreißt. Aluminiumacetat wird durch Umsetzung des Sulfats mit Baryum- oder Bleiacetat oder durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in Essigsäure dargestellt. Das Salz ist stark hydrolytisch gespalten, wobei basische Salze entstehen.

18. **Aluminiumsilikate.** Doppelsilikate, von denen einige beim Vorkommen des Aluminiums namentlich aufgeführt worden sind, kommen in der Natur sehr häufig und in großen Mengen vor. Durch die Verwitterung der Gneise und Porphyre, vor allem aber der Feldspate, d. h. ihre Zersetzung durch Wasser und Kohlendioxyd und Auslösung der gebildeten Alkalihydroxyde und -karbonate entsteht das Aluminiumsilikat, dessen reinstes Vorkommen Kaolin oder Porzellanerde heißt und die Zusammensetzung $Al_2Si_2O_7 . 2H_2O$ aufweist. Verunreinigte Modifikationen sind der Mergel, Lehm und Ton (s. den Artikel „Mineralien. Gesteinbildende Mineralien"). Die bedeutendsten Eigenschaften des Tons sind Plastizität und Biegsamkeit in feuchtem Zustande, während er durch Glühen (Brennen) unter regelmäßiger Zusammenziehung (Schwindung) fest und widerstandsfähig gegen Wasser und Feuer wird. Das reine Aluminiumsilikat ist sehr schwer schmelzbar; Verunreinigungen an Kalk und Eisen setzen den Schmelzpunkt herab. Die unreinsten Tone, der Lehm, welcher stark eisenhaltig ist, worauf seine rote Farbe beruht, werden zur Herstellung von Ziegeln oder minderwertigen Tonwaren benutzt. Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur geformt, getrocknet und bei geringer (1000^0 nicht übersteigender) Hitze gebrannt. Dieser Ton ist porös, was für die Benutzung der Ziegeln von Wichtigkeit ist. Um die Tonwaren wasserdicht zu machen, überzieht man sie

mit einer Glasur, indem man ein Gemisch von Bleiglanz und Lehm auf die gebrannten Stücke aufträgt und durch nochmaliges Erhitzen dieses zum Schmelzen bringt, wobei ein gleichmäßiger glatter Ueberzug entsteht. Auch Steingut (feine Fayence) und Majolika (gewöhnliche Fayence), deren Rohmaterialien Ton mit fein gemahlenem Quarz sind, gehören zu den porösen Tonwaren. Zur Herstellung des Porzellans dient ein Gemenge von Kaolin und Feldspat, der als Flußmittel wirkt; nach dem ersten Glühen wird die aus Quarz, Kaolin, Gips und Kalk bestehende Glasurmasse aufgetragen und nochmals auf 1400 bis 1500° erhitzt. Die leichter schmelzbaren Bestandteile kommen dabei zum Schmelzen und geben dem Porzellan seine durchscheinende Beschaffenheit. Zum Färben dienen Metallfarben, die vor der Glasierung auf die Stücke gebracht oder nachher durch nochmaliges Glühen eingebrannt werden. Porzellan besitzt elektrolytisches Leitvermögen, das von 300° an deutlich merklich ist; von 300 bis 900° verhält sich das die Hauptmasse ausmachende Aluminiumsilikat wie ein nicht leitendes Lösungsmittel, in dem Alkalisilikate als leitende Stoffe in fester Lösung vorhanden sind; beim Stromdurchgange gilt das Faradaysche Gesetz. Das Steinzeug wird aus einem feldspatreicheren Rohmaterial gewonnen, so daß zum Brennen niedrigere Temperaturen ausreichen. Zur Glasierung wird Kochsalz in den Brennraum gebracht, das zur Bildung von Natriumsilikat Veranlassung gibt, das stetig in die Masse eindringt und sie sehr widerstandsfähig macht. Für die Haltbarkeit der aufgetragenen Glasuren ist es von Wichtigkeit, daß ihre Wärmeausdehnung mit der der Unterlage möglichst übereinstimmt, da sonst leicht Risse und Undichtigkeiten auftreten. Porzellan und Steingut sind nichtporöse Tonwaren. Aus Kalk, Tonerde und Kieselsäure entsteht der Zement oder hydraulische Mörtel, der gegen Wasser widerstandsfähig ist und, weil er unter Wasser erhärtet, zu Wasserbauten Verwendung findet. Durch Brennen von Calciumkarbonat mit Ton erhält man den Portlandzement, der mit Wasser angerührt unter geringer Erwärmung sehr schnell erhärtet. Der Härtungsprozeß beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Calcium- und Aluminiumhydrosilikaten und Calciumaluminat. Eine Mischung von Portlandzement mit Schotter heißt Beton. Von praktischer Bedeutung ist die Tatsache, daß Aluminiumdoppelsilikate, besonders künstlich hergestellte (künstliche Zeolithe, Permutit), die Fähigkeit haben, bei Berührung mit Salzlösungen deren Kationen gegen die in ihnen enthaltenen Metalle auszutauschen und dadurch Gebrauchs- und Abwässer zu reinigen. Ultramarin ist ein blaues schwefelhaltiges Natriumaluminiumsilikat von unbekannter Formel, das auch natürlich vorkommt und Lasurstein genannt wird. Ultramarin ist wegen seiner Beständigkeit gegen Luft und Licht eine geschätzte Malerfarbe und findet auch zum Verdecken der gelben Farbe des Zuckers und als Waschblau Verwendung. Durch verdünnte Säuren wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Technisch wird es hergestellt, indem Kaolin mit Glaubersalz oder Soda, Kohle und Schwefel zuerst unter Luftabschluß erhitzt wird, worauf die mattgrüne Reaktionsmasse mit Schwefel unter Luftzutritt geröstet wird, wobei die blaue Farbe erscheint. Indem man die Gewichtsmengen der Ausgangsmaterialien und die Behandlungsart verändert, gelangt man zu den verschiedensten Färbungen von rotviolett bis blaugrün.

Literatur. *Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3 1906.*

W. Herz.

Gallium.

Ga. Atomgewicht 69.9.

1. Atomgewicht. 2. Historisches. 3. Vorkommen. 4. Charakteristik des Elementes. 5. Eigenschaften des Elementes. 6. Galloverbindungen. 7. Galliverbindungen.

1. Atomgewicht. Das von der internationalen Atomgewichtskommission 1912 angegebene Atomgewicht 69,9 ist in Uebereinstimmung mit der Avogadroschen Regel (Dampfdichte von $GaCl_3$), dem Dulong-Petitschen Gesetz, dem Isomorphismus des Galliumalauns mit den anderen Alaunen, und dem periodischen System.

2. Historisches. Bei der Aufstellung des periodischen Systems sagte Mendelejeff u. a. die Existenz eines höheren Homologen des Aluminiums (Eka-Aluminium) voraus, das nur wenige Jahre später 1875 von Lecoq de Boisbaudran spektralanalytisch in der Zinkblende von Pierrefitte aufgefunden wurde.

3. Vorkommen. Das Gallium ist hauptsächlich in geringer Menge in vielen Zinkblenden enthalten. Spurenweise scheint es sich auch in vielen anderen Mineralien zu finden.

4. Charakteristik des Elementes. Das Gallium fungiert hauptsächlich als dreiwertiges Metall, doch sind auch einige zweiwertige Verbindungen bekannt. Die Galloionen scheinen nur in konzentrierten sauren Lösungen existenzfähig zu sein. Die Galliionen sind noch schwächer als die Aluminiumionen, so daß die Gallisalzlösungen stark sauer reagieren und beim Erhitzen basische Salze abscheiden. Ob das Gallium auch einwertig auftreten kann, ist noch nicht mit Sicherheit erwiesen.

5. Eigenschaften des Elementes. a) Physikalische Eigenschaften. Glänzend weißes, in Octaedern oder Tafeln kristallisierendes Metall. Es ist weich und dehnbar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 30,15°; doch zeigt es sehr leicht Unterkühlungserscheinungen und bleibt monatelang bei Zimmertemperatur flüssig. Es ist also neben Quecksilber das einzige Metall, das unter gewöhnlichen Umständen flüssig sein kann. Spezifisches Gewicht 5,95. Das geschmolzene Metall ist schwerer als das feste, so daß dieses auf der Schmelze wie Eis auf Wasser schwimmt.

b) Chemische Eigenschaften. An trockener Luft ist das Gallium beständig, an feuchter wird es matt. Beim Erhitzen an der Luft wird es nur oberflächlich (hauptsächlich zu Gallooxyd) oxydiert. Von Chlor wird es energisch unter Feuererscheinung angegriffen. Mit Aluminium, Indium und Quecksilber legiert es sich leicht. Wasser und verdünnte kalte Salpetersäure greifen es nicht an, während konzentrierte oder heiße verdünnte Säure es lösen. Salzsäure und Kalilauge lösen es leicht unter Wasserstoffentwickelung.

6. Galloverbindungen. Beim Erhitzen von Gallium in einem nicht zu starken Chlorstrome entsteht Gallochlorid $GaCl_2$ in weißen, durchsichtigen Kristallen, die bei 164° schmelzen und bei 555° sieden. Die Kristalle sind hygroskopisch und werden durch Wasser oxydiert; dabei entweicht hauptsächlich Wasserstoff, daneben vielleicht auch Galliumwasserstoff. Ein Gallooxyd GaO entsteht durch Erhitzen von Gallioxyd im Wasserstoffstrom.

7. Galliverbindungen. Gallichlorid $GaCl_3$ entsteht durch Erhitzen von Gallium in einem starken Chlorstrome. Lange, weiße Kristalle, die bei 75,5° schmelzen und bei 215—220° sieden. Schon bei 60° reicht der Dampfdruck des Salzes zu seiner Verflüchtigung aus. Es zerfließt an der Luft und bildet basische Salze. Die Lösung reagiert stark sauer und scheidet leicht Hydroxyd ab. Aus den Salzlösungen erhält man das Hydroxyd $Ga(OH)_3$ oder $GaO(OH)$, das infolge seines kleinen Löslichkeitsproduktes nicht nur durch starke Basen, sondern auch durch die wenig Hydroxylionen enthaltenden Lösungen der Alkalikarbonate, -borate, -sulfide usw. gefällt wird. Das Hydroxyd löst sich unter Salzbildung in Kali- und Natronlauge und auch in Ammoniak auf. Bei Gegenwart von Weinsäure bleibt die Hydroxydfällung aus, da Komplexionen entstehen. Mit Säuren bildet das Hydroxyd die entsprechenden Salze, von denen das Sulfat zur Alaunbildung (z. B. $NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) befähigt ist. Durch Erhitzen des Sulfats oder Nitrats entsteht das weiße, nicht schmelzbare Gallioxyd Ga_2O_3.

Literatur. *Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3, 1906.*

W. Herz.

Indium.

In. Atomgewicht 114.8.

1. Atomgewicht. 2. Historisches. 3. Vorkommen. 4. Charakteristik des Elementes. 5. Darstellung. 6. Eigenschaften des Elementes. 7. Verbindungen.

1. Atomgewicht. Das von der Atomgewichtskommission für 1912 angegebene Atomgewicht des Indiums 114,8 steht in Uebereinstimmung mit der Avogadroschen Hypothese, dem Gesetz von Dulong und Petit, dem Isomorphismus des Indiumalauns mit den anderen Alaunen und dem periodischen System.

2. Historisches. Das Indium wurde 1863 von Reich und Richter bei der Untersuchung Freiberger Erze durch die charakteristische indigblaue Linie seines Spektrums aufgefunden. Die von Mendelejeff bei Aufstellung seines Systems behauptete Analogie zum Aluminium hat sich vollauf bestätigt.

3. Vorkommen. Das Indium kommt wohl ausschließlich in Begleitung des Zinks als Sulfid in den Blenden vor.

4. Charakteristik des Elementes. Das Indium fungiert in seinen Verbindungen als ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall. Ein- und zweiwertige Ionen scheinen nicht existenzfähig zu sein, sondern bilden in wäßriger Lösung Indiummetall und dreiwertige Ionen. Letztere sind farblos und schwach, anscheinend aber stärker als das Galliion, da die Indiumsalze weniger stark hydrolysiert sind. Die Verbindungen des dreiwertigen Indiums sind stabiler als die niedriger wertigen.

5. Darstellung. Die Darstellung des Metalles erfolgt durch Reduktion seines Oxydes oder Chlorides oder durch Elektrolyse seiner Lösungen.

6. Eigenschaften des Elementes. a) Physikalische Eigenschaften. Weißes, in Octaedern kristallisierendes, dem Aluminium und Gallium isomorphes Metall von starkem Glanze und großer Weichheit. Schmelzpunkt 155°. Siedepunkt über 1450°. Spezifisches Gewicht 7,28.

b) Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Metall an trockener Luft unveränderlich. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt bildet sich eine oxydische Haut, bei hohen Temperaturen gelbes Oxyd. Indium verbrennt im Chlorstrom und liefert beim Erhitzen mit Schwefel rotes Sulfid. Mit Blei und Thallium bildet es Mischkristalle, mit Quecksilber Amalgam. Beim Stehen unter Wasser scheidet sich allmählich Hydroxyd ab. In Mineralsäuren ist das Metall löslich.

7. Verbindungen. a) Verbindungen des einwertigen Indiums. Die Verbindungen des einwertigen Indiums entstehen großenteils durch Reduktion der höher wertigen: so bildet sich InCl beim Ueberleiten des Dichloriddampfes über Indium als blutrote Flüssigkeit, die zu einer rötlichen Masse erstarrt, und In_2S durch Erhitzen des Trisulfids im Wasserstoffstrome.

b) Verbindungen des zweiwertigen Indiums. $InCl_2$ wird durch Erhitzen von Indium im Chlorwasserstoffstrome erhalten. InS entsteht beim Erhitzen des Metalles im Schwefelwasserstoffstrome. Die Existenz von InO ist unsicher.

c) Verbindungen des dreiwertigen Indiums. Durch Behandeln von Indium mit überschüssigem Chlor oder durch Einwirkung von Chlor auf In_2O_3 und Kohle entsteht Indiumtrichlorid $InCl_3$ als weiße perlmutterglänzende Kristalle, die leicht sublimieren und sich unter Zischen in Wasser lösen; die Lösung schmeckt widrig tintenartig. Mit Alkalichloriden entstehen Komplexe. Aus den Indiumsalzlösungen fällt durch Laugen das Hydroxyd $In(OH)_3$, das dem Aluminiumhydroxyd sehr ähnlich ist, sich aber erheblich in konzentriertem Ammoniak löst. Es bildet leicht kolloidale Lösungen. Beim Erhitzen des Indiums an der Luft entsteht das Oxyd In_2O_3, das auch durch Erhitzen des Hydroxyds, Karbonats usw. zu gewinnen ist. Bei stärkstem Glühen verliert es an Gewicht, wahrscheinlich indem unter Sauerstoffabgabe ein niedrigeres Oxyd, vielleicht In_3O_4, entsteht. Das Oxyd ist hellgelb und in Säuren löslich. Durch Zusammenschmelzen von Indium oder Indiumoxyd mit Schwefel entsteht das Sulfid In_2S_3 mit roter Farbe; aus säurearmen (essigsauren) Indiumsalzlösungen fällt durch Schwefelwasserstoff ein gelbes Sulfid. Das Indiumsulfat ist zur Alaunbildung befähigt. Das Indiumsulfit ist schwer löslich und daher zur Charakterisierung des Indiums wichtig.

Literatur. *Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3, 1906.*

W. Herz.

Thallium.

Tl. Atomgewicht 204.0.

1. Geschichte und Vorkommen. 2. Darstellung und Eigenschaften. 3. Chemisches Verhalten, Elektrochemie und Wertigkeit. 4. Spezielle Chemie.

1. Geschichte und Vorkommen. Das Thallium wurde von Crookes im Jahre 1861 spektralanalytisch im Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabrik Tilkerode entdeckt, aber nicht in reinem Zustand isoliert; wenig später (1862) und unabhängig von Crookes gelang es Lamy das Thalliummetall und seine wichtigsten Verbindungen gleichfalls aus dem Kammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik (Loos) herzustellen.

In der Natur findet sich das Thallium als unbedeutende, aber regelmäßige Beimischung der Sulfide des Eisens, Kupfers und Zinks und ist dementsprechend weit verbreitet. Als integrierender Mineralbestandteil tritt es auf im Crookesit $Cu_2(Tl_2)Se$ (enthält 17,25% Tl) und im Lorandit Tl As S_2 (enthält 59,5 % Tl). Markasit soll 0,3 bis 0,5% Tl enthalten.

2. Darstellung und Eigenschaften Werden die Kiese oder Blenden dem Röstprozeß unterworfen, so gelangt das Thallium vermöge seiner relativ bedeutenden Flüchtigkeit in den Flugstaub, oder es wird bei der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kammerprozeß bis in die Bleikammern fortgeführt und dort als Thallosulfat im Kammerschlamm abgesetzt. Aus dem wässerigen Auszug des Flugstaubs oder des Kammerschlammes der Schwefelsäurefabriken läßt sich das Thallium ziemlich leicht mittels Salzsäure als schwerlösliches Thallochlorid oder auch durch das viel unedlere Zink als Metall abscheiden. Auch aus Cadmiumrohoxyd läßt sich Thallium vorteilhaft darstellen. Bei der Zinkverhüttung geht nämlich das Thallium mit Cadmium in den ersten Anteilen des Destillates über und begleitet das Cadmium durch die weiteren Stufen seines Fabrikationsganges.

Zur Reinigung werden rohe Thalliumpräparate wiederholt aus der Lösung des Sulfats als Chlorid ausgefällt. Das Thallium des Handels enthält fast immer Blei, das man entweder durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuß oder durch Ausfällen als Sulfid aus der schwach salpetersauer gemachten Lösung entfernt.

Das Thalliummetall wird leicht in reinem Zustand erhalten durch Elektrolyse seiner Sulfatlösung mit Kupferkathode und Platinanode. Es scheidet sich an der Kathode in Form von großen glänzenden Blättern und Nadeln ab. Umgeschmolzen bildet das Thallium ein sehr weiches, leicht schmelzbares Metall. Auf frischer Schnittfläche ist es glänzend, läuft aber an der Luft sofort grau an. Seine Härte ist sehr niedrig (= 1,2). Auch die Festigkeit und Elastizität des Thalliums sind noch kleiner als die des Bleies. Das spez. Gew. ist 11,81 bis 11,9, je nach der Vorbehandlung. Es schmilzt bei 280° und beginnt schon wenig über dem Schmelzpunkt sich zu verflüchtigen. Der Siedepunkt ist nicht genau bekannt, er liegt bei Weißglut. Die spez. Wärme ist 0,0325 bis 0,0335, die Atomwärme 6,12 bei —85° und 6,65 bei 60°. Die Schmelzwärme beträgt

5120 g-cal. Die Dampfdichte oberhalb 1700° wurde mit 14,77 beobachtet, während sie sich für Tl_2 mit 14,11 berechnen würde. Das Thalliummetall wäre also merkwürdigerweise nicht einatomig, wie die meisten anderen Metalldämpfe. Das Thallium ist ein mäßiger Wärme- und Elektrizitätsleiter. Sein spez. elektrisches Leitvermögen beträgt (bezogen auf Silber von 0° gleich 100) $9{,}163 - 0{,}036894\,t + 0{,}00008104\,t^2$. Die spez. Refraktion (D) ist 0,106 (Atomrefraktion = 21,6). Der lineare Ausdehnungskoeffizient beträgt bei 40° 0,00003021. Beim Schmelzen dehnt sich das Metall um 3,1% aus. Es ist diamagnetisch.

3. Chemisches Verhalten, Elektrochemie und Wertigkeit. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Thalliummetall durch feuchte Luft in Thalliumhydroxydul verwandelt. Es wird deshalb unter Glyzerin oder Petroleum aufbewahrt. Luftfreies Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Metall ein, erst bei Rotglut wirkt Wasserdampf zersetzend. Trockene Luft und Sauerstoff bilden schon bei gewöhnlicher Temperatur eine dünne Schicht, bestehend aus Tl_2O und Tl_2O_3. Durch Mineralsäuren wird das Thallium leicht gelöst, ausgenommen solche, die wie Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure schwerlösliche Salze bilden. In der elektrischen Spannungsreihe findet das Thallium mit dem Potential $\varepsilon_h = + 0{,}322$ Volt seinen Platz zwischen Eisen und Kobalt. Es fällt also aus den Salzlösungen der Edelmetalle, sowie aus Quecksilber- Wismut- Bleisalzlösungen, die betreffenden Metalle aus, vermag aber nicht Zink oder Cadmium abzuscheiden, sondern wird umgekehrt durch diese Metalle gefällt.

Das Thallium bildet zwei Oxydationsstufen, welche durch die Oxyde Tl_2O und Tl_2O_3 charakterisiert sind. Außerdem sind kompliziertere Verbindungen bekannt, in welchen diese beiden Wertigkeitsstufen gemischt auftreten: Thalli-Thalloverbindungen. Das einwertige Thallium verhält sich ähnlich den Alkalimetallen und besitzt gleichzeitig gewisse Analogien mit dem Silber. Das Thallohydroyd TlOH ist in Wasser leicht löslich, seine Lösung reagiert stark alkalisch und verhält sich vollkommen, wie die Lauge einer starken Base. Ihre Salze sind farblos, und nicht hydrolysierbar. Sie spalten sich in verdünnter Lösung vollkommen in Thallo-Ion und die entsprechenden Anionen. Gut löslich sind das Carbonat, das Sulfat, das Nitrat und Fluorid, dagegen schwerlöslich die übrigen Halogenide, das Sulfid und Chromat, wodurch die Analogie mit dem Silber sehr deutlich hervortritt.

4. Spezielle Chemie. Thallohydroxyd TlOH wird erhalten aus der Lösung des Sulfats durch doppelte Umsetzung mit $Ba(OH)_2$, Abfiltrieren und Eindampfen, in Form einer gelblichen Kristallmasse. Es absorbiert lebhaft CO_2, seine Lösung ist ätzend, wie KOH und fühlt sich seifig an. Durch H_2O_2 oder ozonisierten Sauerstoff entsteht Braunfärbung unter Bildung von $Tl(OH)_3$.

Thallooxyd Tl_2O entsteht durch Erhitzen des Hydroxyds auf 100° in Form eines schwarzen hygroskopischen Pulvers, welches bei zirka 300° schmilzt. Glas löst sich in geschmolzenem Tl_2O ziemlich leicht auf. CO reduziert in der Hitze zu Metall.

Thallochlorid TlCl fällt aus den Lösungen der Thallosalze durch Zusatz von Chloriden als weißer käsiger Niederschlag. Die Löslichkeit des TlCl beträgt bei 18° 3040 mg = 12,7 mg-Aeq. im Liter. Es schmilzt leicht zu einer gelben Masse, die beim Erstarren wieder rein weiße Farbe annimmt. Der Schmelzpunkt liegt bei 451°, der Siedepunkt bei zirka 731°, das spezifische Gewicht des geschmolzenen Salzes beträgt 7,02.

Thallobromid TlBr scheidet sich auf Zusatz von Bromid zu Thallosalzlösungen als schwach gelblicher, mikrokristallinischer Niederschlag ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 460°, das spezifische Gewicht ist 7,54 bei 21,7°. Die Löslichkeit beträgt bei 20° 420 mg = 1,48 mg-Aeq. im Liter.

Thallojodid TlJ entsteht als dunkel orangegelber Niederschlag aus Thallolösungen durch Jodide, sofern die Fällung in der Hitze vorgenommen wird; in der Kälte ist der Niederschlag heller gelb gefärbt. Ueber 168° geht es in eine rote Modifikation über. Bei 446° schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten, erst die rote, dann die gelbe Modifikation entsteht. Der Siedepunkt liegt bei zirka 806°. Bei 18° enthält die gesättigte Lösung 56 mg TlJ = 0,17 mg-Aeq. im Liter.

Die obigen drei Halogenide zeigen eine gewisse Lichtempfindlichkeit.

Thallofluorid TlF entsteht durch Lösen des Hydroxyds oder Carbonats in HF und Kristallisation in Form des Hydrats $2TlF.H_2O$ oder (bei Ueberschuß von HF) des Hydrofluorids TlF.HF. Die wasserfreie Verbindung entsteht durch Einwirkung von gasförmigem HF auf das Carbonat. Die Fluoride sind in H_2O, ähnlich dem Silberfluorid, sehr leicht löslich. 1 Teil TlF löst sich in 1,25 Teilen H_2O.

Thallocyanid TlCN entsteht aus konz. Thallosalzlösungen durch Fällung mit Cyankalium als weißes Kristallpulver. An der Luft gibt es Blausäure ab. 100 Teile H_2O lösen bei 15° 15,17 Teile TlCN. Die Lösung reagiert infolge Hydrolyse, ähnlich

den Alkalicyaniden, stark alkalisch und wird schon durch CO_2 glatt zersetzt.

Thallorhodanid TlCNS scheidet sich aus Thallosalzlösungen beim Zusatz von Rhodankalium in Form kleiner glänzender, quadratischer Kristallblättchen ab. Die Löslichkeit beträgt bei 19,94° 3160 mg = 12,06 mg-Aeq im Liter.

Beim Schmelzen zersetzen sich TlCN und TlCNS unter Bräunung.

Thallosulfid Tl_2S. Das Sulfid entsteht durch $(NH_4)_2S$ oder aus ganz schwachsaurer Lösung der Thallosalze auch durch H_2S als braunschwarzer Niederschlag. In starken Säuren ist es löslich.

Thalloselenid Tl_2Se wird erhalten durch Fällen der Carbonatlösung mit H_2Se in Form grauer Blättchen, oder durch direktes Zusammenschmelzen von Thallium und Selen; es löst sich leicht in H_2SO_4 und HCl.

Desgleichen vereinigt sich das Thalliummetall beim Schmelzen leicht mit Tellur, Phosphor, Arsen und Antimon zu den entsprechenden Verbindungen, z. B. Tl_2Te, TlAs, TlSb.

Thallosulfat Tl_2SO_4 bildet sich durch Auflösen des Metalls in verdünnter Schwefelsäure in Form großer rhombischer Prismen. Es schmilzt bei 632° ohne Zersetzung und besitzt ein spezifisches Gewicht von 6,73 bis 6,81. Bei höherer Temperatur ist es vollkommen flüchtig. Die Löslichkeit bei 20° beträgt 48,7 g im Liter. Durch Auflösen von Thallosulfat in konz. H_2SO_4 entsteht das Hydrosulfat $TlHSO_4$.

Thallosulfit Tl_2SO_3 aus TlOH und schwefeliger Säure. Glänzende Kristallblättchen, Löslichkeit 33,4 g im Liter Wasser bei 15,5°.

Thallonitrat $TlNO_3$. Aus der Lösung des Metalls, des Carbonats oder Hydroxyds in Salpetersäure entsteht das Nitrat in rhombischen Prismen, die in Wasser gut löslich sind (95,5 g im Liter bei 20°). Unlöslich in Alkohol. Es kommt in mehreren Modifikationen vor. Das spezifische Gewicht ist 5,55. Mit geschmolzenem Silber- und Quecksilbernitrat bildet es leicht schmelzbare Doppelsalze von hohem spezifischem Gewicht und verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt, welche zur Schlämmanalyse verwendet werden können, z. B.

	Fp.	Dichte der Schmelze
$TlAg(NO_3)_2$	70°	4,8
$TlHg(NO_3)_2$	76°	5,3
$Tl_2Hg(NO_3)_4$	110°	5,0

Thallochlorat $TlClO_3$. Aus der Lösung des Metalls in Chlorsäure scheiden sich schöne Kristallnadeln aus, welche in kaltem H_2O schwer löslich sind (2,57 g im Liter bei 10°).

Thalloperchlorat $TlClO_4$. Durch doppelte Umsetzung von Bariumperchlorat und Thallosulfat leicht zu erhalten. Kristallisiert rhombisch. Löslichkeit bei 15° 10 g, bei 100° 166,6 g in 100 g Wasser.

Thallobromat $TlBrO_3$. Aus dem Carbonat und Bromsäure. Kleine Kristallnadeln, in Wasser schwer löslich. Bei 19,94° lösen sich 0,347 g in 100 g Wasser.

Thallojodat $TlJO_3$ fällt aus Lösungen der Thallosalze auf Zusatz von Jodaten oder Jodsäure. Kristallnadeln. Löslichkeit 0,058 g im Liter bei 19,95°.

Thallophosphat Tl_3PO_4 bildet sich durch Neutralisieren von Thallocarbonat mit Phosphorsäure. In Wasser schwerlösliche Kristalle, schmilzt bei Rotglut.

Thallohydrophosphat Tl_2H,PO_4 aus Thallocarbonat und überschüssiger Phosphorsäure. Die wässerige Lösung scheidet monokline Blättchen oder Nadeln von TlH_2PO_4 ab.

Aehnlich bilden sich die entsprechenden Arsenate.

Thallocarbonat Tl_2CO_3 wird leicht erhalten durch Sättigen einer Lösung von TlOH mit Kohlensäure, oder auch durch doppelte Umsetzung von Bariumcarbonat und Thallosulfat. Lange prismatische Nadeln, vom Schmelzpunkt 272°. In Alkohol unlöslich. Spezifisches Gewicht 7,164. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 18° 5,2 g Tl_2CO_3 in 100 g H_2O. Die Lösung ist infolge Hydrolyse stark alkalisch, bei scharfem Erhitzen dissoziiert es vollkommen unter Bildung eines Gemisches von Thallo-Thallioxyd.

Thalloacetat $TlCH_3CO_2$ wird erhalten aus dem Carbonat und Essigsäure, zerfließliche Nadeln, in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 64°.

Thallooxalat $Tl_2C_2O_4$ kristallisiert aus einer Lösung von TlOH auf Zusatz von Oxalsäure in kleinen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. 1 Teil braucht 69,27 Teile Wasser bei 15° zur Lösung.

Thallotartrat und Thallohydrotartrat $Tl_2C_4H_4O_6$ und $TlHC_4H_4O_6$ sind schwerlösliche Salze.

Die Thallisalze bilden sich aus Thallosalzen leicht durch Oxydation. Das $Th(OH)_3$ ist eine sehr schwache Base, und besitzt nur geringe Löslichkeit. Das Thalli-Ion ist schwach elektroaffin, die Salze sind infolgedessen stark hydrolytisch gespalten. Sie zeigen eine ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung. Reduktionsmittel führen sie leicht in die einwertige Stufe über.

Thallihydroxyd $Tl(OH)_3$ entsteht durch hydrolytische Zersetzung von $Tl_2(SO_4)_3$ in Form eines braunen Niederschlags. Bei der Fällung der Thallisalze mit Ammoniak entsteht dagegen das rotbraune Hydrat, TlOOH. Anodische Oxydation alkalischer Thallosalzlösungen führt gleichfalls zu diesem Hydrat. Durch Erhitzen seiner Suspension in

Wasser geht es vollkommen in Thallioxyd Tl_2O_3 über.

Thallioxyd Tl_2O_3 wird auch durch Erhitzen des Thallinitrats erhalten. In amorpher Form bildet es ein dunkelbraunes Pulver; kristallisiert: schwarze hexagonale Kristalle vom spezifischen Gewicht 9,95.

Thallichlorid $TlCl_3$ wird erhalten aus dem Tetrahydrat durch Entwässern über Schwefelsäure im Vakuum. Es ist sehr unbeständig, schon bei 40° beginnt die Abgabe von Chlor, die bei 100° so gut wie vollständig ist. Schmelzpunkt 25°. Es ist in Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, die wässerige Lösung scheidet beim Verdünnen Hydroxyd ab. Das Tetrahydrat $TlCl_3.4H_2O$ wird dargestellt, indem man in eine Suspension von Thallochlorid in Wasser so lange Chlorgas einleitet, bis es sich vollkommen auflöst, und kristallisieren läßt. Es bildet feine farblose Nadeln. Schmelzpunkt 43°. Die Löslichkeit beträgt 86,2 Teile $TlCl_3.4H_2O$ in 100 Teilen H_2O bei 17°.

Thallichlorwasserstoffsäure $TlCl_4H.3H_2O$ kristallisiert aus dem Gemisch einer wässerigen Lösung und Salzsäure; analog der Goldchlorwasserstoffsäure $\{AuCl_4\}H.3H_2O$.

Thallibromid $TlBr_3.4H_2O$ bildet sich analog dem Chlorid.

Thallijodid TlJ_3 fällt als schwarzer Niederschlag auf Zusatz von Kaliumjodid zu einer Thallisulfatlösung. Es dissoziiert schon bei gewöhnlicher Temperatur in Thallojodid und Jod.

Thalli- und Thallohalogenide vermögen in den mannigfachsten Verhältnissen zusammen zu kristallisieren; jedoch vermag sich im allgemeinen 1 Mol des Thallihalogenids nicht mit mehr als 3 Mol Thallohalogenid zu vereinigen. Definierte Verbindungen scheinen in diesen Salzen nicht vorzuliegen. Die folgenden Verbindungen seien angeführt:

$TlCl_3.3TlCl$ wird erhalten, indem man $TlCl$ in eine siedende wässerige Lösung von $TlCl_3$ bis zur Sättigung einträgt und die so gebildete gelbe Masse aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Flimmernde gelbe hexagonale Blättchen.

$TlCl_3.TlCl$ bildet sich bei vorsichtigem Verbrennen von Tl im Chlorstrom als gelbe, wenig zerfließliche Masse. Spaltet sich beim Erhitzen in $TlCl_3.3TlCl$ und $TlCl_3$.

Ganz analog können die entsprechenden Thallo-Thallibromide und Chlorobromide hergestellt werden.

Thallo-Thallicyanid $Tl(CN).Tl(CN)_3$ stark glänzende weiße rhombische Kristalle bilden sich stets an Stelle von Thallicyanid.

Mit Alkalihalogeniden bilden die Thallihalogenide beim Kristallisieren aus den gemischten Lösungen gut definierte Doppelsalze. Bekannt sind nachfolgende Salze: $TlCl_3.3NH_4Cl.2H_2O$; $TlCl_3.2KCl.2H_2O$; $TlCl_3.3LiCl.8H_2O$; $TlCl_3.3NaCl.12H_2O$; $TlCl_3.3RbCl$; $TlCl_3.3RbCl.H_2O$; $TlCl_3.3CsCl.H_2O$; $TlBr_3.3RbBr.H_2O$; $TlCl_3.2KCl.2H_2O$; $TlCl_3.2RbCl.H_2O$; $TlCl_3.2CsCl.H_2O$; $2TlCl.3CsCl$; $2TlBr_3.3KBr.3H_2O$; $2TlBr_3.3CsBr$; $TlBr_3.NH_4Br.4H_2O$ oder $TlBr_3.NH_4Br.2H_2O$; $TlBr_3.KBr_4$; $TlBr_3.RbBr.H_2O$; $TlBr_3.CsBr$; $TlJ_3.KJ$; $TlJ_3.RbJ$; $TlJ_3.CsJ$.

Thallisulfat $Tl_2(SO_4)_3$. Das neutrale Sulfat bildet sich aus dem Hydrosulfat durch Erhitzen auf 220°. Das Thallihydrosulfat $TlH(SO_4)_2.4H_2O$ kristallisiert aus einer schwefelsauren Lösung von $Tl(OH)_3$. Beide Thallisulfate werden durch Wasser sehr leicht hydrolysiert unter Abscheidung von Hydroxyd.

Durch Zusatz von Alkalisulfaten zu Thallisulfatlösungen in Schwefelsäure und Eindampfen krystallisieren Alkali-Thallisulfate, von denen nachstehende Salze bekannt sind:

$NH_4Tl(SO_4)_2.4H_2O$; $RbTl(SO_4)_2.4H_2O$; $RbTl(SO_4)_2$; $CsTl(SO_4)_2.3H_2O$; $CsTl(SO_4)_2.1^1/_2H_2O$; $NaTl(SO_4)_2.2^1/_2H_2O$; $LiTl(SO_4)_2.3H_2O$.

Thallinitrat $Tl(NO_3)_3.4H_2O$ farblose, glänzende, zerfließliche Kristalle, erhalten aus Tl_2O_3 in konzentrierter Salpetersäure.

Thallioxalate: $Tl(C_2O_4)_2H$ wird aus Thallisalzlösungen durch Oxalsäure als schwer löslicher kristallisierter Niederschlag gefällt, oder bildet sich auch aus Thallihydroxyd und Oxalsäure bei 25°. Es ist als Thallioxalsäure $[Tl(C_2O_4)_2]H$ aufzufassen und kristallisiert gewöhnlich mit $3H_2O$. Infolge seines stark komplexen Charakters ist es der Hydrolyse wenig unterworfen und wird auch durch konzentriertes Ammoniak in der Kälte kaum zersetzt. Mit Alkalioxalaten bildet es die Salze $[Tl(C_2O_4)_2]K.3H_2O$, $[Tl(C_2O_4)_2]NH_4.H_2O$.

Die Thalliumverbindungen färben die Bunsenflamme grün, das Spektrum besitzt im sichtbaren Teil eine sehr charakteristische grüne Linie λ 535, durch welches das Thallium sehr leicht erkannt werden kann. Zur Abscheidung dient die Schwerlöslichkeit der Halogenide, zur quantitativen Bestimmung wird am besten mit H_2SO_4 eingedampft, und das zurückbleibende Sulfat vorsichtig geglüht und gewogen.

Literatur. ***R. Abegg*****'s** *Handbuch der anorganischen Chemie III 1, Leipzig 1906.* — ***O. Dammer,*** *Handbuch der anorganischen Chemie II 2 und IV, Stuttgart 1890 und 1901.* — ***Naumann-Zirkel,*** *Mineralogie. Leipzig 1901.* — *Chemisches Centralblatt, Berlin, Bd. 1900 bis 1911.*

O. Hauser.

Seltene Erdmetalle.

I. Allgemeine Charakterisierung der seltenen Erdmetalle und ihrer Verbindungen. 1. Systematik und Stellung im periodischen System. 2. Geschichte. 3. Vorkommen. 4. Allgemeine chemische Charakteristik: a) Die dreiwertige Verbindungsstufe. b) Höherwertige Verbindungsstufen. 5. Verwendung. 6. Atomgewichte. 7. Trennung und Reinigung. 8. Photochemie. 9. Thermochemie. 10. Kolloidchemie. 11. Magnetische Eigenschaften. II. Spezielle Beschreibung der seltenen Erdmetalle und ihrer Verbindungen. 1. Lanthan. 2. Cer. 3. Praseodym. 4. Neodym. 5. Samarium. 6. Scandium. 7. Yttrium. 8. Europium. 9. Gadolinium. 10. Terbium. 11. Dysprosium. 12. Holmium. 13. Erbium. 14. Thulium. 15. Ytterbium. 16. Lutetium. 17. Keltium.

I. Allgemeine Charakteristik der seltenen Erdmetalle und ihrer Verbindungen. 1. Systematik und Stellung im periodischen System. In diesem Abschnitt soll eine eigentümliche Gruppe von Elementen besprochen werden, die untereinander eine auffallende Aehnlichkeit im physikalischen und im chemischen Verhalten aufweisen und ferner nie vereinzelt, sondern stets vergesellschaftet in der Natur vorkommen. Es sind das folgende Elemente (dem Namen sind das chemische Symbol und das Atomgewicht beigefügt):

I. Cergruppe:		
Lanthan	La	139,0
Cer	Ce	140,25
Praseodym	Pr	140,6
Neodym	Nd	144,3
Samarium	Sm	150,4
II. Yttrium- (Gadolinium-)Gruppe:		
1. Scandiumgruppe:		
Scandium	Sc	44.1
Yttrium	Y	89,0
2. Terbiumgruppe:		
Europium	Eu	152,0
Gadolinium	Gd	157,3
Terbium	Tb	159,2
3. Erbiumgruppe:		
Dysprosium	Dy	162,5
Holmium	Ho	165(?)
Erbium	Er	167,7
Thulium	Tu	168,5
4. Ytterbiumgruppe:		
(Neo-)Ytterbium (Aldebaranium)	Yb	172,0
Lutetium (Cassiopeium)	Lu	174,0
Keltium (Celtium)	Ct	?

In dieser Tabelle sind nur diejenigen seltenen Erdmetalle genannt, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als wirklich einheitliche Elemente angesehen werden können. Es erscheint jedoch keineswegs ausgeschlossen, daß einige von ihnen sich noch als Gemische erweisen werden. Auf Grund seiner Untersuchungen über die Kathodolumineszenzspektren der seltenen Erden kam Crookes zu der in der Folgezeit (besonders durch Marignac) widerlegten Auffassung, daß einzelne der seltenen Erdmetalle aus einer größeren Anzahl von „Metaelementen" zusammengesetzt seien, die nicht atomistisch verschiedene Stoffe, sondern isomere oder polymere Modifikationen des nämlichen Elementes darstellten. Manche Forscher rechnen noch Zirkon und Thor zu dieser Elementengruppe; wir werden sie wegen ihrer unzweifelhaften Zugehörigkeit zur Gruppe IV des periodischen Systems in der „Kohlenstoffgruppe" besprechen.

Die in der vorstehenden Tabelle gegebene Gruppierung der seltenen Erdmetalle geschieht vorwiegend aus Gründen der Uebersichtlichkeit; wenn sie auch durch gewisse engere Beziehungen zwischen den Gliedern der einzelnen Gruppen oder Untergruppen gerechtfertigt ist, so muß doch hervorgehoben werden, daß in chemischer Hinsicht keineswegs eine scharfe Trennung zwischen ihnen besteht.

Sehr große Schwierigkeiten macht die Einordnung dieser Elemente in das periodische System (vgl. den Artikel „Chemische Elemente"). Scandium reiht sich zwischen Aluminium und Gallium, Yttrium zwischen Gallium und Indium ein, und es hätten diese Elemente bei strenger Anordnung nach dem periodischen System in unserer Gruppenbeschreibung jene Plätze einnehmen sollen, wenn es nicht die große Verwandtschaft zwischen diesen Elementen und den übrigen seltenen Erdmetallen zweckmäßiger erscheinen ließe, die Besprechung sämtlicher obengenannter Elemente gemeinschaftlich vorzunehmen. Diese große Verwandtschaft sowie die ebenfalls schon erwähnte sehr bemerkenswerte Tatsache, daß alle die seltenen Erdmetalle immer vergesellschaftet in der Natur auftreten, haben viele Forscher veranlaßt, alle, außer dem Scandium und Yttrium, deren Stellung widerspruchlos feststeht, zusammen in die Reihe 8 der III. Gruppe zu stellen oder die Glieder mit den Atomgewichten 139,0 bis 152,0 in diese Reihe, die Glieder mit den Atomgewichten 157,3 bis 174,0 in die 9. Reihe derselben Gruppe einzuordnen; richtiger erscheinen die Vorschläge (da das Cer wohl ohne Zweifel der IV. Gruppe einzuordnen ist), das Lanthan allein der Gruppe III, alle anderen der Gruppe IV, oder schließlich das Cer allein der Gruppe IV, die übrigen der Gruppe III einzuverleiben. Natürlich ist eine derartige Häufung zahlreicher Elemente an einer Stelle im periodischen System recht gezwungen: die Verhältnisse liegen hier noch schwieriger, als bei der Eisen-, der Osmium- und der Rutheniumgruppe (s. diese).

Erwähnt sei folgender Vorschlag zur Registrierung, der diese Häufung vermeiden will:

Gruppe	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Reihe 8	Xe 130,2	Cs 132,81	Ba 137,37	La 139,0	Ce 140,25	Pr 140,6	Nd 144,3	Sm 150,4	Eu 152,0	—	—
Reihe 9	—	—	—	Gd 157,3	Tb 159,2	Dy 162,5	Ho 165	Er 167,7	Tu 168,5	Yb 172,0	—
Reihe 10	—	—	—	Lu 174,0	—	Ta 181,5	W 184,0	—	Os 190,9	Jr 193,1	Pt 195,2

Für diese Einordnung spricht vielleicht die Beobachtung, daß die Basizität vom La zum Sm fällt, dann aber beim Gd wieder größer zu werden scheint; aber es müssen soviel gewichtige Gründe gegen eine solche Registrierung geltend gemacht werden, wie z. B. die Unwahrscheinlichkeit der Stellung von Pr und Dy in Gruppe V zwischen Nb und Ta, des Nd und Ho in Gruppe VI zwischen Mo und W usw., daß die schon erwähnte Anhäufung in Gruppe IV nach dem Schema

Gruppe	0	I	II	III	IV					
Reihe 8	Xe 130,2	Cs 132,81	Ba 137,37	La 139,0	Ce 140,25	Pr 140,6	Nd 144,3	Sm 150,4	Eu 152,0	—
Reihe 9	—	—	—	—	Gd 157,3	Tb 159,2	Dy 162,5	Ho 165	Er 167,7	Tu 168,5
Reihe 10	—	—	—	—	Yb 172,0	Lu 174,0				

oder die ebenfalls schon erwähnte Anhäufung in Gruppe III nach dem Schema

Gruppe	0	I	II							III						IV
Reihe 8	Xe 130,2	Cs 132,81	Ba 137,37							La 139,0						Ce 140,25
Reihe 9	—	—	—	Pr 140,6	Nd 144,3	Sm 150,4	Eu 152,0	Gd 157,3	Tb 159,2	Dy 162,5	Ho 165	Er 167,7	Tu 168,5	Yb 172,0	Lu 174,0	—

wobei auch die Elemente Pr bis Eu noch der Reihe 8 einverleibt werden könnten, unbedingt den Vorzug verdienen.

Wegen der typischen Verbindungsform MeX_3 aller in Frage stehenden Elemente wollen wir die Anordnung nach der zuletzt mitgeteilten Tabelle der Hauptsache nach beibehalten, das Cer aber noch in die Gruppe III mit hinübernehmen.

2. Geschichte. In einem vom schwedischen Hauptmann Arrhenius 1788 entdeckten, von Klaproth nach dem Fundort Ytterby „Ytterbit" genannten Mineral fand Gadolin (in Abo in Finnland) 1794 eine neue „Erde"; diesem Forscher zu Ehren erhielt der Ytterbit nunmehr den Namen Gadolinit; Ekeberg (in Upsala) untersuchte 1797 die neue Erde und bezeichnete sie als Yttererde, ihren metallischen Bestandteil als Yttrium. 1804 isolierte Klaproth aus einem schwedischen Mineral von Ryddarhyttan (das jetzt Cerit genannt wird) die „Ochroiterde", die gleichzeitig von Berzelius und Hisinger entdeckt und als Cererde, d. h. das Oxyd des Metalles „Cerium" (nach Ceres benannt) bezeichnet wurde. Von 1826 bis 1841 beschäftigte sich Berzelius' Schüler Mosander mit der Cererde und schied aus ihr das Lanthan (λανθάνειν = verborgen sein) und das Didym (δίδυμος = Zwilling) ab; letzterer Bestandteil wurde von Auer von Welsbach 1885 in die Elemente Neodym (νέος = neu) und Praseodym (πρασόεις = lauchfarbig) zerlegt. 1843 fand Mosander in der Yttererde das Erbium und das Terbium (die Namen sind aus dem Wort Ytterby gebildet). In dem Erbiumoxyd fanden Marignac 1878 das Ytterbium, Nilson und Cleve 1879 fast gleichzeitig das Scandium, das sich als identisch mit dem von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems vorausgesagten Ekabor erwies. Das Ytterbium selbst wurde 1907 von Urbain und fast gleichzeitig von Auer von Welsbach in Neo-Ytterbium und Lutetium (nach Lutetia = Paris genannt) zerlegt; 1911 fand Urbain neben Neo-Ytterbium und Lutetium noch das Keltium. Cleve und Thalén, sowie Soret hatten 1879 in Erbiumoxyd das Neo-Erbium, das Thulium und das Holmium gefunden; letzteres erklärte Lecoq de Boisbaudran 1886 für ein Gemisch zweier Metalle Holmium und Dysprosium, die durch Urbain 1906 tatsächlich getrennt wurden. Aus dem Samarskit hatte Lecoq de Boisbaudran 1879 ein neues Element, Samarium, isoliert; ferner erkannte er eine von Marignac 1880 aus dem Yttriumoxyd isolierte Erde (Yα) als einheitlich und bezeichnete ihr Metall als Gadolinium. Im Samarium fand Demarçay 1901 das Europium.

Von großem Einfluß auf die Erforschung dieser Elementengruppe war die Entdeckung von Auer von Welsbach, daß feine Gewebe aus gewissen Gemischen der seltenen Erden und verwandter Oxyde beim Glühen in der Bunsenflamme ein außerordentlich intensives Licht ausstrahlen; damit war die Grundlage für die Gasglühlichtindustrie gegeben, und es handelte sich nun darum, neue ergiebige Quellen für jene Oxyde zu erschließen, die bisher fast ausschließlich aus den skandinavischen Mineralien Cerit und Thorit gewonnen wurden. Die Entdeckung der ausgedehnten Monazitsandlager in Brasilien und Carolina ermöglichten den rentablen Ausbau der Glühlichtindustrie sowie auch ein ergiebiges Studium der seltenen Erdmetalle. Auch die Fabrikation der Glühkörpermasse für die Nernstlampe, die seltene Erden enthält, hat wichtige Anregungen zur Erforschung dieser Körperklasse gegeben.

3. Vorkommen. Das Muttergestein der seltenen Erdmineralien ist stets Urgestein oder altes Eruptivgestein, vornehmlich Granit; die nordischen Granite enthalten seltene Erdmineralien als Gemengteil in relativ großer Menge; Spuren von den seltenen Erden finden sich aber auch in vielen anderen Mineralien, wie Marmor, Apatit, Pyromorphit, Scheelit, Flußspath. Pflanzenasche und Knochen sollen kleine Quantitäten dieser Erden enthalten, was für deren weite Verbreitung sprechen würde; doch ist dieses Vorkommen noch nicht einwandfrei festgestellt. Die wichtigsten seltenen Erdmineralien, deren hauptsächlichste Fundorte Skandinavien, Nordamerika und Brasilien sind, sollen im folgenden kurz charakterisiert werden:

I. Ceritmineralien:

Cerit; wasserhaltiges Silikat der Ceriterden mit Eisen-, Calcium- und Ytterverbindungen. Fundorte: Bastnäsgrube bei Ryddarhythan in Schweden; derb oder (selten) in Kristallen.

Orthit (Allanit); Ceriterden-Aluminiumsilikat mit Ytter-, Thorerde-, Eisen- und Calciumverbindungen. Fundorte: Skandinavien (Arendal, Hitteroë, Stockholm), Grönland, Ural, Pennsylvanien, New York, Nord-Carolina, Virginien; am Laacher See, in Baden, Thüringen, Schlesien, bei Dresden (im Plauenschen Grund) usw.; meist in derben Aggregaten; selten in Kristallen; als Gemengteil in Graniten, Gneis, Dioriten.

Monazit; Orthophosphat der Ceriterden mit Ytter- und Thorerde. Fundorte: weit verbeitet im Urgestein und im alten Eruptivgestein, in Schwemmsandablagerungen der Meere und Flüsse (Brasilien, Carolina); hellgelb, rot bis rotbraun, kristallisiert.

Aeschynit; Niobat oder Titanat der Ceriterden und der Thorerde mit Yttererden. Fundorte: Ural (Miask), Norwegen (Hitteroë); braun bis schwarz, kristallisiert.

Außerdem gibt es noch eine ganze Reihe seltenerer hierhergehöriger Mineralien, wie Yttrocerit, Bastnäsit usw.

II. Yttermineralien:

Gadolinit (Ytterbit); basisches Silikat der Yttererden, mit Ceriterden, Eisen- und Berylliumverbindungen. Fundorte: Schweden (Ytterby, Fahlun), Norwegen (Hitteroë), Colorado, Texas; Harz, Schlesien; schwarz.

Yttrialith; Silikat der Ytter-, Thor- und Ceriterden. Fundort: Texas.

Xenotim; Phosphat der Yttererden. Fundorte: weit verbreitet; besonders in Norwegen, Nord-Carolina, Brasilien; meist zusammen mit Zirkon; gelb, rot bis rotbraun.

Fergusonit; Niobat oder Tantalat der Ytter- und Ceriterden mit Thor- und Zirkonerde, Uransäure, Helium. Fundorte: Norwegen (Arendal), Schweden (Ytterby), Grönland, Nord-Carolina, Texas, Massachusetts. Ceylon; braun bis schwarz, kristallisiert.

Samarskit; Niobat oder Tantalat der Ytter- und Ceriterden, mit Thor-, Zirkon-, Eisen-, Calciumverbindungen, Uransäure. Fundorte: Ural (Miask) Kanada, Connecticut Nord-Carolina; schwarz.

Euxenit; Niobat, Tantalat oder Titanat der Ytter- und Ceriterden, mit Eisen- und Uranverbindungen, sowie der noch nicht weiter erforschten Euxenerde. Fundorte: Norwegen (Hitteroë, Brevig), Nord-Carolina, Afrika (Swaziland); rötlichbraun bis schwarz; kristallisiert.

Hierher gehören ferner der Yttrotantalit und der Polykras; sodann enthalten noch geringe Mengen der seltenen Erden die Uranate: Uranpecherz (Uraninit), Cleveit, Bröggerit, Nivenit; ferner viele Tantalate, Niobate und Titanate, sodann die Columbite, sowie die Thor- und Zirkonmineralien Thorit, Zirkon usw.

Für die Gewinnung des Scandiums kommt ganz besonders in Betracht der Wolframit des Erzgebirges, ein Eisenmanganwolframat.

Bemerkenswert erscheint, daß die Radioaktivität bisher ganz besonders an Stoffen beobachtet worden ist, die in Gemeinschaft mit seltenen Erden in der Natur vorkommen.

4. Allgemeine chemische Charakteristik. a) Die dreiwertige Verbindungsstufe. Die allen seltenen Erdmetallen gemeinschaftliche Grundform der Verbindungen ist MeX_3. Außer den Untersuchungen Mendelejeffs, welche die Zugehörigkeit dieser Elemente zu der III. bezw. IV. Gruppe des periodischen Systems wahrscheinlich machten und die älteren Ansichten von Berzelius und anderer, daß die typische Verbindungsform MeX_2 sei, durch die Unmöglichkeit der Einordnung jener Elemente in Gruppe II widerlegte, wurde die Dreiwertigkeit der seltenen Erd-

metalle bewiesen durch Molargewichtsbestimmungen an den Chloriden und durch die Untersuchung der Leitfähigkeit für $n/_{32}$- und $n/_{1024}$-Lösungen, welche für die Sulfate der Elemente Y, La, Ce(III), Pr, Nd, Sm, Gd, Er und Yb die Differenz $\Delta = 56$ ergab, also den von der Ostwald-Waldenschen Regel für ein dreiwertiges Kation geforderten Wert.

Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen vom Typus MeX_3 sind im allgemeinen dem Aluminium und seinen Verbindungen ähnlich; doch sind die seltenen Erdmetalle leichter oxydierbar als das Aluminium, auch sind ihre Hydroxyde stärkere Basen als das $Al(OH)_3$; es nähern sich somit die seltenen Erdmetalle den Erdalkalimetallen.

Die Basizität der seltenen Erdhydroxyde nimmt im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht des Elementes ab, doch hat das Yttrium eine mittlere, das Scandium eine geringe Basizität; am engsten an die Erdalkalimetalle schließt sich das Lanthan an; im allgemeinen sind die Yttererden weniger basisch als die Ceriterden, in erster Annäherung kann man sagen, daß die Basizität der nachstehenden Reihenfolge entsprechend abnimmt: La, Pr, Nd, Ce(III), Y, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tu, Yb, Sc, Ce(IV). Möglicherweise steht das Gd weiter vorne in der Reihe.

Die seltenen Erdmetalle geben entsprechend ihrer Dreiwertigkeit vorwiegend Ionen der Form $Me^{\cdots}$; die Neigung zur Komplexbildung ist gemäß der beträchtlichen Elektroaffinität dieser Ionen gering; nur mit einigen organischen Säuren (Milchsäure, Weinsäure usw.) werden Komplexe von sehr geringer Dissoziation gebildet.

Die Salze dieser dreiwertigen Ionen sind meist nicht merklich hydrolytisch gespalten. Die chemisch analogen Verbindungen der seltenen Erdmetalle sind untereinander isomorph und zwar bilden sie meist, vorwiegend innerhalb der Cer resp. der Yttriumgruppe, lückenlose Mischungsreihen, was ihre Trennung so außerordentlich schwierig macht.

Die reinen seltenen Erdmetalle erhält man durch Elektrolyse der geschmolzenen Salze (Mendelejeff, Hillebrand und Norton, Muthmann); auf diese Weise sind hergestellt worden: La, Ce, Pr, Nd, Sm. Diese Metalle haben weißen, einige etwas gelbstichigen Metallglanz; die Härte kommt etwa der des Zinns gleich. Die Dichten (d) und Schmelzpunkte (Fp) sind folgende:

	La	Ce	Pr	Nd
d	6,1545	7,0424	6,4754	6,9563
Fp	810°	623°	940°	840°

Die seltenen Erdmetalle lassen sich mit Ca, Mg, Al, Zn, Fe usw. legieren; die 10% Mg und Fe enthaltenden Legierungen besitzen „pyrophore“ Eigenschaften, d. h. sie geben beim Anschlagen mit dem Stahl kräftige Funken und können zu Zündvorrichtungen verwendet werden.

An der Luft verändern sich die Metalle nur langsam; beim Erhitzen in O liefern sie die Oxyde Me_2O_3 (Ce gibt CeO_2), in N die Nitride MeN, in H_2 die Hydride MeH_3.

Die Oxyde der seltenen Erdmetalle sind sehr schwer reduzierbar (vgl. unter 9 Thermochemie); nur mit K oder Na (in einzelnen Fällen auch mit Mg oder Al) lassen sich die Metalle (in unreinem Zustand) abscheiden; dagegen vermögen die seltenen Erdmetalle die Oxyde des Fe, Co, Ni, Cr, W, U, V, Nb und Ta zu reduzieren. Man verwendet dazu das bei der Elektrolyse der Rohchloride entstehende „Mischmetall“.

Die Salze der dreiwertigen Ionen zeigen folgende Fällungsreaktionen:

OH' liefert die Hydroxyde $Me(OH)_3$ als weiße oder schwach gefärbte, im überschüssigen Fällungsmittel nicht, dagegen in Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure usw. lösliche Hydrogele, die beim Glühen in die Oxyde übergehen.

F' gibt gelatinöse Niederschläge von der Zusammensetzung MeF_3.

CO_3'' fällt neutrale oder basische Carbonate, die mit überschüssigem Fällungsmittel lösliche Doppelcarbonate geben.

C_2O_4'' liefert die normalen Oxalate; im Ueberschuß des Fällungsmittels sind die Oxalate der am wenigsten basischen Glieder der Yttererden merklich löslich. Die Löslichkeit der Oxalate in verdünnter H_2SO_4 nimmt ab in der Reihenfolge Yb, La, Y, Ce, Pr, Gd, Nd.

SO_4'' fällt kristallwasserhaltige Sulfate mit 4, 8 oder 12 H_2O, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt; die Lösungen zeigen auffallende Uebersättigungserscheinungen, auch treten sehr leicht metastabile Phasen auf. Am schwersten löslich sind die Sulfate des La, am leichtesten die der schwachbasischen Yttermetalle. Die wasserfreien Sulfate, die relativ leicht löslich sind, können durch Entwässern der Hydrate oder direkt aus den Oxyden und H_2SO_4 erhalten werden. Die Sulfate bilden mit den Alkalisulfaten Doppelsalze, deren Löslichkeit sehr variiert.

CrO_4'' fällt die Chromate.

PO_4''' gibt gallertartige Niederschläge.

JO_3' fällt in verdünnten Säuren lösliche Jodate.

$Fe(CN)_6''''$ gibt amorphe Niederschläge.

SiF_6'' liefert gelatinöse Niederschläge.

$H_2O_2 + NH_3$ gibt flockige Hydroperoxydderivate von der Form $Me\langle{}^{O_2H}_{(OH)_2}$.

Von den in Wasser leicht löslichen Salzen seien zusammenfassend erwähnt:

Chloride; kristallisieren mit 6 oder 7 H_2O; an der Luft zerfließlich; auch in Alkohol leicht löslich; geben beim Erhitzen Oxychloride; haben wenig Neigung zur Bildung von stabilen Doppelchloriden, geben aber mit den Chloriden schwach elektropositiver Metalle ziemlich instabile Komplexe; sie addieren bei Ausschluß von Wasser Ammoniak, Pyridin usw.

Nitrate; die der Ceriterden kristallisieren mit $6H_2O$, die der Yttererden mit 3 bis 6 H_2O; alle Nitrate sind auch in Alkohol löslich. Beim Erhitzen entstehen zunächst basische Nitrate. Die Nitrate, besonders die der Ceriterden, bilden gut kristallisierende Doppelnitrate mit NH_4-, Na-, Mg- usw. Nitrat.

Acetate; die neutralen Acetate der Ceriterden sind sehr leicht, die der Yttererden etwas schwerer löslich.

Platincyanüre; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $2Me(CN)_3.3Pt(CN)_2$ mit 18 oder 21 H_2O; die der Ceriterden sind monoklin, gelb mit blauem Oberflächenschimmer; die der Yttererden rhombisch, kirschrot mit grünem Metallglanz.

Als besonders typisch in chemischer Hinsicht können, wie zusammenfassend bemerkt werden mag, folgende gemeinsamen Charakteristika für die seltenen Erdmetalle gelten:

1. Die Dreiwertigkeit ihrer Kationen (siehe auch den nächsten Absatz).
2. Die Schwerlöslichkeit ihrer Oxalate in Wasser und Säuren.
3. Die mit der Temperatur abnehmende geringe Löslichkeit der Sulfathydrate in Wasser und die relativ große Löslichkeit der Sulfatanhydride in Wasser bei 0°, sowie die Bildung von Doppelsulfaten mit stark variierender Löslichkeit.

b) Höherwertige Verbindungsstufen. Cer, Praseodym, Neodym und Terbium vermögen höhere Oxyde zu bilden, die der Formel MeO_2 (oder auch $Me_nO_{2n-1}(n > 3)$) entsprechen, in denen das Element vierwertig (oder noch höherwertig) auftritt. Die Oxyde treten häufig in verschiedenen, wahrscheinlich polymeren Formen auf (Theorie der kondensierten und komplexen Oxyde; Wyrouboff und Verneuil).

Salze leiten sich nur von dem Dioxyd des Cers und unter besonderen Umständen von dem des Praseodyms ab; doch haben die Ionen $Me^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sehr starke Neigung in das dreiwertige Ion überzugehen (siehe „Cer").

Die Vierwertigkeit des Cers in diesen Salzen wird bewiesen z. B. durch die vollkommene Analogie zwischen den Ceridoppelverbindungen und denen anderer vierwertiger Elemente.

Während die seltenen Erdmetalle in ihrem chemischen Verhalten also einerseits (wie oben dargelegt wurde) zwischen Aluminium und den Erdalkalimetallen stehen, nähern sie sich andererseits durch die eben besprochene Fähigkeit gewisser Glieder zur Bildung von Oxyden der Form MeO_2 den vierwertigen Elementen Zirkon und Thor.

5. Verwendung. Die seltenen Erdverbindungen dienen als Metallbeizen in der Färberei, zum Färben und Entfärben von Glasflüssen, zu Porzellanfarben; das pyrophore „Mischmetall" dient zu Zündvorrichtungen.

6. Atomgewichte. Bis zum Jahre 1870 hat man, wie oben schon erwähnt wurde, die seltenen Erdmetalle allgemein als zweiwertig angesehen, da man sie wegen ihrer ziemlich stark basischen Eigenschaften als den Erdalkalimetallen nahe verwandt ansah. Erst die Darstellung der Metalle Cer, Didym und Lanthan durch Schmelzflußelektrolyse der Chloride und die Ermittelung ihrer spezifischen Wärmen durch Mendelejeff, Hillebrand und Norton ergab ihre Dreiwertigkeit. Kristallographische usw. Studien von Cleve, Molargewichts- und Leitfähigkeitsbestimmungen und anderes haben dieses Resultat bestätigt (vgl. oben „Allgemeine chemische Charakteristik"). Außer der auf der Ermittelung der spezifischen Wärme und dem Dulong-Petitschen Gesetz basierenden, von Mendelejeff usw. angewandten Methode zur Atomgewichtsbestimmung seien noch folgende Verfahren angeführt:

1. Die synthetische Sulfatmethode. Das Oxalat wird durch Glühen in Oxyd übergeführt und eine gewogene Menge von diesem in das normale wasserfreie Sulfat umgewandelt, dessen Quantität bestimmt wird; da neben dem normalen Sulfat auch eine gewisse Menge von saurem Sulfat entsteht, muß nach jeder Bestimmung die Menge der „halbgebundenen" Schwefelsäure ermittelt werden.

2. Die analytische Sulfatmethode. Wasserhaltiges normales Sulfat wird gewogen, dann in wasserfreies Sulfat übergeführt, dessen Menge ebenfalls bestimmt wird; dieses wandelt man durch starkes Glühen in das Oxyd um; auch dessen Quantität wird ermittelt; man hat also zur Kontrolle der Richtigkeit der Bestimmung zwei Gleichungen.

7. Trennung und Reinigung. Alle seltenen Erdmineralien können in gepulvertem Zustand durch konzentrierte H_2SO_4 aufgeschlossen werden; nach Entfernung der überschüssigen Säure werden die Sulfate in Eiswasser aufgenommen, und aus der Lösung Cu, Bi, Mo usw. durch H_2S gefällt; aus dem Filtrat lassen sich die seltenen Erdmetalle infolge der schweren Löslichkeit ihrer Oxalate in Mineralsäuren von Aluminium, Calcium usw. abscheiden. Bei Anwesenheit von

Niob-, Tantal-, Titan- usw. Säure muß das Verfahren kompliziert werden.

Vom Zirkon werden die seltenen Erdmetalle durch Behandeln des Oxalatniederschlags mit überschüssigem Fällungsmittel befreit, in dem das Zirkonoxalat löslich ist; vom Thor durch Einwirkung von oxaminsaurem Ammon (das auch die Oxalate der Yttriummetalle spurenweise löst); andere Methoden zur Trennung vom Thor beruhen auf der Unlöslichkeit des $Th(JO_3)_3$ in verdünnter HNO_3 und ähnlichem.

Die Cer- und die Yttriummetalle werden durch Fällung mit gesättigter Kalium- (oder Natrium-)sulfatlösung getrennt, welche die Cermetalle in Form von (in gesättigter Sulfatlösung, nicht in Wasser schwerlöslichen) Doppelsulfaten abscheidet. (Klaproth, Berzelius und Hisinger, Mosander.) Um das Cer abzuscheiden, kann man es in den vierwertigen Zustand überführen, in dem es spezifische Fällungsreaktionen zeigt.

Um die Cer- bezw. die Yttriummetalle unter sich zu trennen, ist man auf sehr langwierige Operationen angewiesen; in Betracht kommen folgende Methoden:

1. Fraktionierte Fällung mit OH'-Ionen; man fällt mit wenig NH_4OH und digeriert stundenlang die Mutterlauge mit dem Niederschlag; in diesem werden die am wenigsten basischen Hydroxyde angereichert.

2. Fraktionierte Glühzersetzung der Nitrate; die Nitrate der am wenigsten basischen Metalle werden bei relativ niedrigen Temperaturen in Oxyde oder basische Nitrate übergeführt.

3. Fraktionierte Kristallisation der Salze; am geeignetsten sind die Doppel- oder Komplexverbindungen mit NH_4-, Mg-, Mn-Salzen, besonders der Nitrate (Mendelejeff, Auer, Drossbach, Demarçay, Urbain und Lacombe), ferner die Aethylsulfate und Acetylacetonate (Urbain), weniger die einfachen Salze wie Sulfate, Chromate usw.

4. Durch auswählende Isomorphie; man setzt der Lösung das Salz eines Elementes zu, das zu einem der seltenen Erdmetalle eine besonders hohe isomorphe Mischungsneigung hat; kristallisiert jenes Salz aus, so ist das betreffende seltene Erdmetallsalz in ihm angereichert; beispielsweise mischt sich mit Wismutnitrat besonders leicht das Samarium-, nicht das Gadoliniumnitrat. (Urbain und Lacombe.)

Eine annähernde Reinigung mit Hilfe dieser Methoden ist jedoch äußerst schwierig und erst bei etwa hundertfacher Wiederholung derartiger Operationen zu erzielen; um von dem Grad der Reinheit ein Bild zu bekommen, untersucht man spektroskopisch, ob bei Fortsetzung der trennenden Operationen das Bogenspektrum sich noch ändert oder konstant bleibt.

Ist die Trennung schon ziemlich weit vorgeschritten, so kann man aus der Bestimmung des mittleren Aequivalentgewichtes den Grad der Reinheit ermitteln. Man führt dazu eine gewogene Menge des Oxydes in das wasserfreie Sulfat über und bestimmt dessen Quantität; beim Arbeiten mit der Nernstschen Mikrowage kommt man mit ganz kleinen Substanzmengen aus. Bei diesem Verfahren darf kein Cer zugegen sein (da es das Oxyd CeO_2 bildet); bei Anwesenheit von Praseodym, Neodym und Terbium reduziert man die (beim Glühen entstehenden) Dioxyde im H_2-Strom zu den gewöhnlichen Oxyden Me_2O_3.

8. **Photochemie.** In physikalischer Hinsicht sind die seltenen Erdmetalle vornehmlich durch ihr spektroskopisches Verhalten ausgezeichnet.

1. Absorptionsspektren. Die Verbindungen der seltenen Erdmetalle Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er und Tu zeigen sehr charakteristische selektive Absorption, die sowohl an den festen Stoffen wie an ihren Lösungen auftritt: das Absorptionsspektrum (das bei den undurchsichtigen Verbindungen als Reflexionsspektrum zu beobachten ist), zeigt mehr oder weniger scharfe Absorptionsstreifen von oft außerordentlich geringer Breite. Die Oxyde der genannten Metalle nennt man „farbige" Erden im Gegensatz zu den „farblosen" Erden des La, Ce, Gd, Sc, Y und Yb.

Am stärksten gefärbt erscheinen dem Auge die Nitrate und die Chloride; folgende Zusammenstellung gibt eine Orientierung über die Farbe und das spektrale Absorptionsverhalten der festen oder gelösten Verbindungen:

Salzbildendes Element	Farbe	Absorptionsspektrum
Pr	lauchgrün	Charakteristischste Streifen im Blau und im Gelb
Nd	violett	Charakteristischste Streifen im Grün und im Gelb
Sm	gelb	Charakteristischste Streifen im Blau und Violett
Eu, Ho, Er, Tu	rosa bis rot	Charakteristischste Streifen im Blaugrün bezw. Grün und Rot
Tb	(schwach gelb?)	Charakteristische Streifen im Ultraviolett
Dy	grün	Charakteristische Streifen im Rot und im Violett

Die Verwendung der Absorptionsspektren in qualitativer Richtung zur Prüfung auf Reinheit sowie in quantitativer Richtung zur spektralphotometrischen Analyse muß mit

größter Vorsicht geschehen, da die mannigfaltigen Einflüsse, welche das Aussehen der Absorptionsspektren zu verändern vermögen (Variierung von Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel usw., Natur des Anions, Anwesenheit fremder Stoffe) respektive die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes aufheben (bei Aenderung des Dissoziationsgrades, des Solvatationszustandes usw.) bei den seltenen Erdverbindungen besonders deutlich ausgebildet sind.

Glühspektren. Die gefärbten Oxyde und andere glühbeständige farbige Verbindungen der seltenen Erdmetalle liefern beim Erhitzen für sich oder in Mischung bezw. fester Lösung mit anderen Oxyden (MgO, Al_2O_3 usw.) neben einem kontinuierlichen Spektrum (das bei durchsichtigen Phosphaten usw. sehr schwach sein kann) charakteristische Emissionsstreifen, die den Absorptionsstreifen der betreffenden Substanz entsprechen. Die farblosen Oxyde usw. geben nur ein kontinuierliches Glühspektrum.

Funkenspektren. Der Bau von Funkenspektren ist in hohem Grade von den Bedingungen der Entladung abhängig; am charakteristischen sind die Funkenspektren der farblosen Erden; das beste Material bilden die Chloride. Wird die zu untersuchende Lösung nicht an den negativen, sondern an den positiven Pol gebracht, so erhält man bei den Verbindungen einzelner seltener Erdmetalle an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Phosphoreszenz, deren Spektrum mit dem Kathodenlumineszenzspektrum des nämlichen Stoffes verwandt ist (spectres d'étincelle renversé, Lecoq de Boisbaudran).

Bogenspektren. Am geeignetsten zur spektralen Charakterisierung eines seltenen Erdmetalls ist sein Bogenspektrum, das unter allen Bedingungen konstant bleibt: am charakteristischsten sind die Bogenspektren der farblosen Erden, und zwar vornehmlich der zwischen 3000 und 4000 AE gelegene Teil. Am besten verwendet man die Chloride.

Kathodenlumineszenzspektren. Reine seltene Erden geben unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen keine Lumineszenz (wie Lecoq de Boisbaudran, Baur und Marc im Gegensatz zu Crookes feststellten) enthält die Erde aber Spuren einer fremden und zwar einer farbigen seltenen Erde, liegt also eine feste Lösung vor, so tritt kräftige Phosphoreszenz auf, deren Spektrum ein diskontinuierliches ist; ein bestimmter (oft bei ca. 1% liegender) Gehalt an fremdem Stoff gibt die größte Helligkeit; aber es genügt oft schon ein Millionstel Prozent des Fremdstoffes, um das Phänomen auszulösen (Urbain). Der Bau des Spektrums ist im wesentlichen abhängig von der Natur des gelösten fremden Stoffes, doch bedingt auch die Natur des Lösungsmittels, sowie die Calcinationstemperatur, falls diese das Lösungsmittel beeinflußt, mehr oder weniger große Unterschiede im Bau des Spektrums. Die Absorptionsspektren der erregenden farbigen Erden stehen in keinem Zusammenhang mit den Kathodolumineszenzspektren. Auch feste Lösungen der farbigen seltenen Erden in Kalk usw. liefern kräftige Kathodolumineszenz von diskontinuierlich-spektralem Charakter.

9. Thermochemie. Folgende Tabelle gibt die Bildungswärme der Ceriterden im Vergleich mit denen des MgO und Al_2O_3:

$^1/_2$ MgO	71 500	g-cal
$^1/_6$ Al_2O_3	64 300	,,
$^1/_4$ CeO_2	56 100	,,
$^1/_6$ La_2O_3	74 100	,,
$^1/_6$ Pr_2O_3	68 700	,,
$^1/_6$ Nd_2O_3	72 500	,,

Die hohen Bildungswärmen bedingen die schwierige Reduzierbarkeit der seltenen Erden.

10. Kolloidchemie. Die Acetate von Y, Nd, Pr, La und Er liefern in konzentrierter Lösung mit NH_4OH ein Hydrosol (basisches Acetat), das durch Dialyse gereinigt werden kann; das gleiche Hydrosol des Y entsteht auch durch Auflösen von Y_2O_3 in Yttriumacetatlösung.

Ceriammoniumnitratlösung liefert bei der Dialyse ein beständiges Hydrosol des Cerihydroxyds, das aber durch geringe Mengen eines Elektrolyten in ein gallertartiges Hydrogel übergeführt wird (vgl. im Artikel „Kohlenstoffgruppe" bei „Silicium").

Ceroammoniumnitratlösung mit Glycerin und NH_4OH versetzt gibt eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die ein Hydrosol oder eine komplexe Verbindung enthält; beim Zusatz von Wasser scheidet sich allmählich Cerohydroxyd aus. Analog verhält sich das Neodymnitrat.

Der aus Lanthanacetat in der Kälte mit NH_4OH entstehende schleimige Niederschlag adsorbiert nach dem Auswaschen Jod unter Blaufärbung, in gleicher Weise, wie es Stärke tut. Wird die Fällung in der Hitze vorgenommen, so färbt sich das pulverige Produkt mit Jod braunschwarz; die Blaufärbung der Jodadsorptionsverbindung ist also an den kolloiden Charakter des Adsorbens gebunden.

11. Magnetische Eigenschaften. Die magnetische Suszeptibilität der seltenen Erdmetalle und ihrer Verbindungen ist eine außergewöhnlich große, und zwar sind die Magnetisierungskoeffizienten für die einzelnen Glieder sehr verschieden, was für die Unterscheidung und Reinheitsprüfung von großer Bedeutung ist. Auf die Existenz des Keltiums hat Urbain auf Grund magnetischer Messungen am Lutetium geschlossen. Von erheblichem physikalischen Interesse ist der Einfluß der Magnetisierung auf das Absorp-

tionsspektrum der seltenen Erdverbindungen (Du Bois und Elias, J. Becquerel).

II. Spezielle Beschreibung der seltenen Erdmetalle und ihrer Verbindungen.

Von den Verbindungen der seltenen Erdmetalle werden im folgenden vornehmlich nur die erwähnt, die zur Charakterisierung oder Trennung dieser Elemente dienen. Mehrere der seltenen Erdelemente sind noch sehr wenig untersucht; sie sind bisher im wesentlichen durch ihr spektrales Verhalten definiert worden. Die Absorptionsspektren sollen kurz berührt werden; dagegen muß bezüglich der Bogen- oder Funkenspektren auf die Literaturzusammenstellung verwiesen werden.

Lanthan.

Allgemeines. Das Lanthan ist von allen hierhergehörigen Elementen das positivste; das Oxyd löscht sich in geglühtem Zustand mit Wasser unter Zischen; aus der Luft zieht es CO_2 an; aus NH_4-Salzen macht es NH_3 frei; La_2O_3-Wasser (das $La(OH)_3$ enthält), bläut Lackmus; die Lösungen der (farblosen) La-Salze zeigen kaum Hydrolyse; das La steht von allen seltenen Erdmetallen dem Ca oder Mg am nächsten. Wegen der ziemlich schweren Löslichkeit des Sulfates mit $9H_2O$ und der Doppelsulfate, Doppelnitrate und Doppelcarbonate kann das La am leichtesten durch fraktionierte Kristallisation aus dem seltenen Erdgemisch abgeschieden werden.

Spezielle Chemie. La, metallisches Lanthan ist das veränderlichste Metall unter den Cerelementen; an der Luft läuft es sofort blau an und überzieht sich allmählich mit einer stahlfarbigen Schicht oder, wenn die Luft feucht ist, mit weißem Hydroxyd. Fp. 810°; d 6,19 bis 6,05; spez. Wärme 0,0464; Verbrennungswärme 1602 g-cal für 1 g; La ist paramagnetisch. Mit Al bildet es eine sehr beständige Legierung.

LaF_3 Lanthanfluorid; aus dem Acetat entsteht durch HF das Hydrat $2LaF_3.H_2O$, gallertartig; aus dem Sulfat $2LaF_3.3\,HF$.

$LaCl_3$ Lanthanchlorid; Darstellung wie die des $CaCl_2$; leicht löslich in Wasser und Alkohol; Hydrate und Alkoholate sind leicht zu erhalten. Mit den Chloriden schwach elektropositiver Metalle bildet das $LaCl_3$ Doppelsalze.

$LaBr_3$ Lanthanbromid; aus La_2O_3 und HBr erhält man $LaBr_3.7H_2O$. $LaBr_3$ bildet Doppelbromide.

LaJ_3 Lanthanjodid ist bisher nur in Doppelverbindungen bekannt.

La_2O_3 Lanthanoxyd; weißes Pulver, durch Glühen des Hydroxyds, Oxalates usw.; zieht schnell CO_2 und H_2O an; ist auch in stark geglühtem Zustand leicht in Säuren löslich. La_2O_3 scheint bei Gegenwart des Sauerstoffüberträgers CeO_2 (siehe unten) ein Peroxyd bilden zu können.

$La(OH)_3$ Lanthanhydroxyd; schleimiger weißlicher Niederschlag durch Fällung; entsteht auch durch „Löschen" des La_2O_3; stärkste Base unter den Hydroxyden der seltenen Erdmetalle.

$La(O_2H)(OH)_2$ Lanthanperoxydhydrat, aus Lanthansalzlösungen und BaO_2.

La_2S_3 Lanthansulfid; gelbes Pulver, am besten durch Erhitzen des wasserfreien Sulfats im H_2S-Strom zu erhalten.

$La_2(SO_4)_3$ Lanthansulfat; weißes, hygroskopisches Pulver; leicht löslich in Wasser von 0°; entsteht aus dem Oxyd und H_2SO_4 oder durch Entwässern der Hydrate; von diesen sind bekannt die Sulfate mit 16,9 und 6 H_2O; auch ein saures und ein basisches Sulfat sind erhalten worden. Mit den Sulfaten des K, Na, NH_4, Rb, Cs und Ce bildet das Lanthansulfat Doppelsalze.

$La(NO_3)_3.6H_2O$ Lanthannitrat; leicht löslich in Wasser und Alkohol; geht über konzentrierter H_2SO_4 in das Monohydrat über; bildet Doppelnitrate mit NH_4 und Mg.

$LaPO_4$ Lanthanorthophosphat, $LaHP_2O_7.3\,H_2O$ Lanthanpyrosulfat und $LaPO_3$ Lanthanmetaphosphat, sowie Doppelsalze und saure Salze sind bekannt.

$La_2(CO_3)_3$ Lanthancarbonat; durch Fällen entstehen gelatinöse Niederschläge; das Lanthancarbonat bildet mit K, Na und NH_4 Doppelcarbonate.

$La(C_2H_3O_2)_3.1\frac{1}{2}\,H_2O$ Lanthanacetat; dünne Prismen. Fällt man die Lösung des Acetats mit NH_4OH in der Kälte, so entsteht ein schleimiges basisches Salz, das nach dem Auswaschen durch Jod dunkelblau gefärbt wird (Adsorptionsverbindung). Lanthanacetat kann als Sauerstoffüberträger dienen, z. B. bei der Oxydation des Hydrochinons in Carbonatlösung durch den Luftsauerstoff (siehe auch unten „Ceroacetat").

$La_2(C_2O_4)_3.9\,(?)\,H_2O$ Lanthanoxalat; weißer käsiger Niederschlag, der kristallinisch wird; scheint unter allen seltenen Erdoxalaten der am leichtesten in Säuren lösliche zu sein. Oxalochloride, -nitrate usw. entstehen leicht aus konzentrierten Lösungen.

$La(CH_3CO.CH_2CO.CH_3)_3$ Lanthanacetylacetonat; kleine weiße Nadeln, aus alkoholischer Lösung des Ketons und frischem $La(OH)_3$.

Cer.

Allgemeines. Das Cer tritt vornehmlich in zwei Verbindungsformen CeX_3 (Ceroverbindungen) und CeX_4 (Ceriverbindungen) auf, welche die Ionen $Ce^{\cdots}$ und $Ce^{\cdots\cdot}$ bilden. Die Ceroverbindungen sind farblos, die Ceriverbindungen fast alle gefärbt; ihre Lösungen sind meist gelb bis braun. Außerdem sind superoxydartige Verbindungen (Perceriverbindungen) des Ce(IV) oder des Ce(VI) bekannt.

Für den Vorgang $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ beträgt das Potential $\varepsilon_h = 1{,}57$ Volt; stark dissoziierte Cerisalze können ihres außerordentlich hohen Oxydationspotentiales wegen in wässeriger Lösung nicht bestehen; sie machen den Sauerstoff frei (vgl. das Gegenstück: die Entwickelung von Wasserstoff an Platin in einer wässerigen Chromolösung). $CeCl_4$ entwickelt entsprechend Chlor; analog verhalten sich natürlich das Bromid und das Jodid; dagegen ist CeF_4 ziemlich beständig. $Ce(SO_4)_2$ in schwefelsaurer Lösung entwickelt Sauerstoff; in wässeriger bildet es basische Salze, bei denen die Konzentration der $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen relativ klein, die Oxydationstendenz also herabgesetzt ist; die Nitrate bilden ebenfalls basische sowie auch komplexe Salze. Aeltere Lösungen der Cerisalze zeigen starke Hydrolyse; beim Zusatz von Säure zu Cerisalzlösungen tritt Farbvertiefung auf (Rotfärbung); H_2O_2 reduziert frische Lösungen unter Entfärbung; ältere (stark hydrolysierte) Lösungen werden erst dunkelrot gefärbt; die Reduktion tritt dann später ein.

Die Ceroverbindungen werden durch Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali unter Rotfärbung in Superoxydverbindungen übergeführt. Nach Engler verläuft die Autoxydation auf folgenden Wegen:

I. $Ce_2(CO_3)_3 + H_2O + O_2 = Ce_2(CO_3)_3(OH)_2 + H_2O_2$.

II. Ein Teil des basischen Cericarbonats wird durch H_2O_2 in die Perceriverbindung übergeführt. Ist arsenige Säure zugegen, so verschwindet die rote Farbe der Superoxydverbindung beim Schütteln und es entsteht wieder die Ceriverbindung. Bei Gegenwart von Glucose erfolgt dagegen bei ruhigem Stehen vollständige Reduktion zu Cerosalz: beim Schütteln mit Luft tritt wieder Rotfärbung auf, die abermals beim Stehen verschwindet usw.

Spezielle Chemie. Ce, metallisches Cer, hat die Farbe und den Glanz des Eisens; an der Luft bekommt es allmählich eine gelbe Anlauffarbe. Fp. 623°. Es ist sehr duktil und hat etwa die Härte des Zinns; d 6,63 bis 7,04 (je nach der Vorbehandlung), spezifische Wärme 0,04479, Verbrennungswärme 1603 g-cal für 1 g; Ce ist paramagnetisch; die Suszeptibilität $\varkappa$ beträgt 12.10^{-6}. Beim Ritzen oder Schlagen mit Stahl tritt lebhaftes Funkensprühen auf. In einer Flamme entzündet verbrennt Cerdraht unter Lichtemission, die der des verbrennenden Magnesiums an Intensität überlegen ist. Von kaltem H_2O wird es langsam, schneller von heißem unter H_2-Entwickelung angegriffen; in verdünnten Mineralsäuren löst es sich leicht; HNO_3 (konz.) bildet einen braunen, vorwiegend aus CeO_2 bestehenden Ueberzug.

Metallisches Cer vermag CO und CO_2 bei höheren Temperaturen unter C-Abscheidung zu reduzieren.

Ceramalgam sowie Legierungen von Cer mit Zn, Al, Mg sind hergestellt worden.

Ceroverbindungen.

$2CeF_3.H_2O$ Cerofluorid; weißer, schleimiger Niederschlag.

$CeCl_3$ Cerochlorid; kristallinisch, zerfließlich; in H_2O und Alkohol leicht löslich; entsteht durch Erhitzen des Sulfids in Cl_2 oder HCl und ähnlichem. $CeCl_3.7H_2O$ ($2CeCl_3.15H_2O$?) entsteht beim Eindampfen von HCl-Lösungen von Ceroverbindungen u. a. $CeCl_3$ bildet Doppelsalze mit den Chloriden schwach elektropositiver Metalle, die in H_2C und Alkohol, teils auch in Aether löslich sind.

$CeBr_3$ Cerobromid, aus dem Sulfid bei 500° im HBr-Strom; kristallinisch, sehr hygroskopisch; bildet ein Hydrat und Doppelbromide.

$CeJ_3.9H_2O$ Cerojodid, farblose Kristalle.

Ce_2O_3 Cerooxyd; seine Existenz ist noch nicht sicher nachgewiesen.

$Ce(OH)_3$ Cerohydroxyd; weißer schleimiger Niederschlag; oxydiert sich an der Luft, indem es zuerst violett wird und dann das gelbe $Ce(OH)_4$ liefert, in das es auch durch H_2O_2 übergeführt wird.

Ce_2S_3 Cerosulfit; zinnoberrotes bis schwarzes Pulver, oder rote Kristalle am besten durch Erhitzen von wasserfreiem Sulfat im H_2S-Strom bei beginnender Rotglut zu erhalten.

$Ce_2(SO_4)_3$ Cerosulfat; weißes hygroskopisches Pulver; entsteht durch Entwässern der Sulfathydrate bei 400°; sehr leicht in H_2O von 0° löslich. Geht bei Weißglut in CeO_2 über. Bekannt sind Hydrate mit 12, 9, 8, 5 und 4 (vielleicht auch mit 6) H_2O. Außer beim 12-Hydrat nimmt die Löslichkeit bei allen mit steigender Temperatur ab. Mit den Sulfaten von K, Na, NH_4, Tl, Cd bildet Cerosulfat Doppelsulfate, die meist in H_2O schwer löslich sind. Am genauesten untersucht ist das $Ce_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.8H_2O$, glänzende monokline Kristalle.

$Ce(NO_3)_3.6H_2O$ Ceronitrat, zerfließliche Kristalle; entsteht durch Umsetzung von $Ce_2(SO_4)_3$ und $Ba(NO_3)_2$ und Verdunsten der Lösung. Mit den Nitraten des NH_4, Mg, Zn, Ni, Co, Mn bildet das Ceronitrat leicht lösliche Doppelnitrate.

$CePO_4$ Ceroorthophosphat; grünlichgraues Pulver.

$CeH(P_2O_7)$ Ceropyrophosphat; mikroskopische Nadeln.

$Ce(PO_3)_3$ Cerometaphosphat; mikroskopische Kristalle. Doppelsalze mit K- und Na-Phosphat sind bekannt.

$Ce_2(CO_3)_3.5H_2O$ Cerocarbonat; entsteht durch Fällung als feinkristallinischer Niederschlag; mit konzentrierter Alkalicarbonat-

lösung entstehen Doppelsalze $Ce(CO_3)_3 . MeCO_3 . nH_2O$.

$Ce(C_2H_3O_2)_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$ Ceroacetat ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem; es vermag in wässeriger Lösung als Sauerstoffüberträger zu wirken, indem es z. B. Hydrochinon zu Chinhydron oxydiert.

$Ce_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$ Cerooxalat; kristallinisch weißer Niederschlag, entsteht durch Fällung; wenig löslich in n-H_2SO_4 und sehr wenig in $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung.

$Ce(CH_3CO . CH . COCH_3)_3 . 3H_2O$ Ceroacetylacetonat; hellgelber kristallinischer Niederschlag aus $Ce(OH)_4$ und Acetylaceton; löst sich in Alkohol mit braunroter Farbe.

Ceriverbindungen.

$CeF_4 . H_2O$ Cerifluorid ist in H_2O unlöslich.

$CeCl_4$ Cerichlorid, ist nur in Form von Doppel- oder komplexen Verbindungen bekannt (s. „Allgemeines").

CeO_2 Cerioxyd (Cerdioxyd); in reinem Zustand fast weiß mit geringem Gelbstich, heiß zitronengelb; entsteht durch Glühen von Cerioxalat, -nitrat usw., wird von HCl und HNO_3 nicht angegriffen; verdünnte H_2SO_4 wirkt fast nicht ein, konzentrierte H_2SO_4 liefert Sulfat. Beim Reduzieren im H_2-Strom entsteht ein dunkelblaues Oxyd C_4O_7(?), das dem bei der Oxydation des $Ce(OH)_3$ entstehenden intermediär auftretenden violetten Hydroxyd entsprechen dürfte. CeO_2 kann La_2O_3, Pr_2O_3 und Nd_2O_3 gegenüber als Sauerstoffüberträger wirken, indem beim Erhitzen Superoxyde dieser drei Metalle gebildet werden. Wyrouboff und Verneuil haben eine Reihe merkwürdiger „kondensierter Oxyde" und durch Anlagerung von Säure entstehender salzartiger Verbindungen beschrieben.

$Ce(OH)_4$ Cerihydroxyd; schleimiger gelblicher Niederschlag durch Fällung; frisch gefällt in HNO_3 mit roter Farbe löslich.

$Ce(SO_4)_2$ Cerisulfat; tiefgelbes, kristallinisches Pulver; aus CeO_2 und konzentrierter H_2SO_4; löst sich in H_2O mit braungelber Farbe. $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$; schwefelgelbe kleine Kristalle; entsteht aus einer Lösung von CeO_2 in mäßig konzentrierter H_2SO_4 neben Cerocerihydrosulfat $2 Ce(SO_4)_2 . Ce_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 24(26?)H_2O$, das rote Prismen bildet. Mit den Sulfaten des K, NH_4, La, Pr, Nd bildet Cerisulfat eine Reihe von farbigen Doppelverbindungen.

$Ce(NO_3)_3OH . 3H_2O$ basisches Cerinitrat; lange rote Kristalle; aus einer bei Gegenwart von $CaCO_3$ eingedampften Lösung von $Ce(OH)_4$ in HNO_3. Die Doppelsalze mit den Nitraten von NH_4, K, Rb, Cs, Mg, Zn, Ni, Co, Mn haben die Form $Me^I_2Ce(NO_3)_6$.

Ceriacetat; Natriumacetat fällt ein gelbes, basisches Salz.

Perceriverbindungen.

$Ce(O_2H)(OH)_3$ Cersuperoxydhydrat (oder $CeO_2 . CeO_3 . H_2O_2$?); braunroter, schleimiger Niederschlag aus Cerosalzlösung, NH_4OH und H_2O_2.

Analytische Chemie. Qualitativer Nachweis: als Cersuperoxydhydrat (s. oben); am besten durch Eingießen der zu prüfenden Lösung in konzentrierte K_2CO_3-lösung, Erwärmen und Zufügen von H_2O_2: Gelbfärbung infolge Bildung der Perceriverbindung. Quantitative Bestimmung: Fällung mit Oxalsäure, Ueberführung des Oxalates durch starkes Glühen in CeO_2. Titrimetrisch: Die angesäuerte Lösung des Cerisalzes (in das ein eventuell vorliegendes Cerosalz durch Oxydation mittels Persulfat in saurer Lösung überzuführen ist) wird mit sehr verdünnter H_2O_2-Lösung von bekanntem Gehalt reduziert, das überschüssige H_2O_2 mit $KMnO_4$ zurücktitriert. — Bei Gegenwart einer Base (die die Lösung dauernd neutral oder alkalisch hält) werden Cerosalze durch Permanganat nach der Gleichung

$$3Ce_2O_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 6CeO_2 + 2KOH + 2MnO_2$$

oxydiert; man fügt die Cersalzlösung zu der Permanganatlösung, in der MgO aufgeschlämmt ist, unter starkem Umschütteln zu und bestimmt den Verbrauch an Permanganat.

Verwendung der Cerverbindungen. Außer in der Gasglühlichtindustrie (vgl. den Artikel „Thor" in „Kohlenstoffgruppe") wird das Cer in Form seiner vierwertigen Verbindungen als Oxydationsmittel in der Photographie, der organischen Synthese usw., verwendet; vielleicht könnte es auch als Kontaktsubstanz bei dem Schwefelsäure- und dem Deaconprozeß dienen.

Praseodym.

Das Praseodym bildet die Oxyde Pr_2O_3 und PrO_2 (vielleicht auch Pr_6O_{11}). Die lauchgrünen Salze leiten sich vom Pr(III) ab; ihre Lösungen haben Absorptionsbänder bei

λ	Intensität und Begrenzung
596	schwach
589	schwach
481	sehr intensiv, scharf begrenzt
469	intensiv, diffus
444	intensiv, sehr breit

Pr, metallisches Praseodym; schwachgelblich, bleibt an der Luft lange unverändert. Fp. 940°; d 6,475; Verbrennungswärme 1477 g-cal für 1 g.

$PrCl_3$ Praseodymchlorid; blaßgrünes, sehr hygroskopisches Pulver; aus dem Sulfid und Chlorwasserstoff; löst sich in Wasser unter Zischen.

$PrCl_3 . 7H_2O$ große grüne Kristalle. Doppelverbindungen (Komplexverbindungen) mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ sind bekannt.

Pr_2O_3 Praseodymoxyd; grüngelbes Pulver, das sich leicht an der Luft oxydiert; entsteht

durch Reduktion von PrO_2 im H_2-Strom. Durch Erhitzen des Hydroxyds, Oxalats usw. erhält man schwarze Oxyde (Pr_4O_7?); beim Schmelzen des Nitrats mit KNO_3 bei 400° entsteht PrO_2, schwarzbraunes bis schwarzes Pulver. (Ueber den Einfluß von CeO_2 auf Pr_2O_3 vgl. oben „Cerdioxyd").

$Pr_2(SO_4)_3$ Praseodymsulfat; hellgrünes Pulver; durch Entwässern der Hydrate, die mit 15½, 12, 8 oder 5 H_2O kristallisieren. Auch ein saures und ein basisches Sulfat sind bekannt. Praseodymsulfat bildet Doppelsulfate mit K, NH_4 und Cs.

$Pr(NO_3)_3 . 6H_2O$ Praseodymnitrat; verwitternde Nadeln; bildet Doppelnitrate mit K und NH_4.

$Pr_2(CO_3)_3 . 8H_2O$ Praseodymcarbonat, seideglänzende Schuppen; bildet Doppelcarbonate mit K, Na und NH_4.

Neodym.

Das Neodym bildet außer dem Oxyd Nd_2O_3 vielleicht noch instabile höhere Oxyde. Die Salze sind rosa bis violett und zeigen in ihren Lösungen komplizierte Absorptionsbänder; beim Chlorid liegen die Maxima der charakteristischen Streifen an folgenden Stellen:

λ 636,6, 628,6, 624,8, 622,2, 578,5, 575,4, 573,6, 571,7, 520,5, 512,2, 508,9, 475,4, 469,0, 461,1, 444,2, 434,2, 432,9, 429,5, 427,3, 418,2.

Nd, metallisches Neodym; schwach gelblich, läuft langsam grau an. Fp. 840°; d 6,956. Verbrennungswärme 1506 g-cal für 1 g.

$NdCl_3$ Neodymchlorid; kristallinische rosa Masse, durch Entwässern des Hydrats im HCl-Strom. $NdCl_3 . 6H_2O$ große Kristalle von rosa Farbe, aus Nd_2O_3 und HCl; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nd_2O_3 Neodymoxyd; hellblaues bis blaßviolettes Pulver, durch Glühen des Hydroxyds, Oxalats usw. Wahrscheinlich existieren auch Oxyde Nd_4O_7 und NdO_2 (vgl. oben „Cerdioxyd").

$Nd(OH)_3$ Neodymhydroxyd; bläulicher Niederschlag durch Fällung.

$Nd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ Neodymsulfat; violette (?) monokline Kristalle, die weniger löslich sind, als die Praseodymsulfathydrate; das saure Sulfat ist hellrosenrot, das Cs-Doppelsulfat lavendelblau.

$Nd(NO_3)_3 . 6H_2O$ Neodymnitrat; violette (?) Kristalle; bildet Doppelnitrate mit Na, NH_4 und Mg.

$Nd_2(CO_3)_3 . nH_2O$ Neodymcarbonat; hellroter Niederschlag, bildet Doppelcarbonate.

$Nd_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$ Neodymoxalat; scheint von allen seltenen Erdoxalaten am schwersten in HNO_3 löslich zu sein.

Samarium.

Samarium ist das einzige seltene Erdmetall, das (im $SmCl_2$) auch zweiwertig aufzutreten vermag. Sm_2O_3 und seine Salze sind schwach gelb gefärbt; die Absorptionsstreifen liegen in einer 20%igen Nitratlösung bei

λ	
559	schwach
529	sehr schwach
498	schwach
476	stark, breit, diffus
463	sehr stark, breit
453	sehr schwach
443	schwach, sehr breit, diffus
417	sehr stark, breit
407	schwach
402	sehr stark, breit
390	schwach, breit, diffus
375	stark, breit
362	stark, breit

Sm, metallisches Samarium; weißlich grau; Fp. 1300 bis 1400°; d 7,7 bis 7,8.

$SmCl_3$ Samariumchlorid; fast weißes, schwach gelbstichiges Pulver, durch Entwässern des Hydrats; löst sich in Wasser unter Zischen auf. $SmCl_3 . 6H_2O$ gelbe Tafeln, aus Sm_2O_3 und HCl. Doppelchloride sind mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ bekannt.

$SmCl_2$ Samariumsubchlorid; rotbraune kristallinische Masse, durch Einwirkung von H_2 auf $SmCl_3$.

Sm_2O_3 Samariumoxyd; fast weiß, mit gelblicher Tönung.

$Sm(OH)_3$ Samariumhydroxyd; schleimiger Niederschlag.

$Sm_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ Samariumsulfat; topasgelbe Kristalle; bildet ein saures Sulfat und Doppelsulfate mit K, Na und NH_4.

$Sm(NO_3)_3 . 6H_2O$ Samariumnitrat, gelbe Nadeln; bildet mit Mg ein gut kristallisierendes Doppelnitrat.

$Sm_2(CO_3)_3 . 3H_2O$ Samariumcarbonat; mikroskopische Nadeln aus $Sm(OH)_3$ und CO_2.

Scandium.

Das Scandium entspricht dem von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems vorhergesagten Element „Ekabor"; es steht dem Beryllium relativ nahe und bildet nur Verbindungen der Form MeX_3; $Sc(OH)_3$ ist schwach basisch; unter den seltenen Erdmetallen nimmt es in vielfacher Beziehung eine Sonderstellung ein, z. B. kristallisiert das Sulfat mit $6H_2O$ und ist in Wasser sehr leicht löslich; manche Forscher rechnen deshalb das Scandium nicht zu den seltenen Erdelementen. Seine Verbindungen sind farblos.

Sc_2O_3 Scandiumoxyd, weißes lockeres Pulver.

$Sc(OH)_3$ Scandiumhydroxyd, gelatinöse Masse.

$Sc_2(SO_4)_3$ Scandiumsulfat, aus dem Nitrat und konzentrierter H_2SO_4.

$Sc_2(SO_4)_3 . 6H_2O$ ist sehr leicht löslich und geht bei 100° in das Sulfat mit $4H_2O$ über.

$Sc_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$ Scandiumkaliumsulfat.

$Sc(NO_3)_3.nH_2O$ Scandiumnitrat, kleine Säulen.

Yttrium.

Das Oxyd und die Salze sind farblos; das Hydroxyd ist vielleicht das am stärksten basische in der Yttergruppe.

Y metallisches Yttrium hat Eisenfarbe und oxydiert sich leicht.

YCl_3 Yttriumchlorid, glänzend weiße Blätter; aus dem Hydrat durch Erhitzen auf 170°; $YCl_3.6H_2O$, weiße Prismen; bekannt sind Doppelchloride mit Hg, Au, Pt.

Y_2O_3 Yttriumoxyd, rein weiß, zieht CO_2 an, macht NH_3 aus Ammonsalzen frei.

$Y(OH)_3$ Yttriumhydroxyd, gelatinöser Niederschlag, absorbiert CO_2; bei Gegenwart von H_2O_2 fällt NH_4OH ein Superoxydhydrat.

$Y_2(SO_4)_3$ Yttriumsulfat; weißes Pulver, aus dem Hydrat durch Entwässern. $Y_2(SO_4)_3.8H_2O$ farblose Kristalle aus Y_2O_3 und H_2SO_4; bekannt sind ein saures Sulfat und Doppelsulfate mit K, Na, NH_4.

$Y(NO_3).6H_2O$ Yttriumnitrat, große zerfließliche Kristalle.

YPO_4 Yttriumorthophosphat, glänzende Nadeln; $Y_2H_2(P_2O_7)_2.7H_2O$ Yttriumpyrophosphat, kristallinisch; YPO_3 Yttriummetaphosphat, weißes Kristallpulver.

$Y_2(CO_3)_3.3H_2O$ Yttriumcarbonat; durch Fällen; bildet Doppelcarbonate mit Na und NH_4.

$Y_2(C_2O_4)_3.9H_2O$ Yttriumoxalat; weißes kristallinisches Pulver, durch Fällen; bekannt ist ein Doppeloxalat mit K.

Europium.

Das Oxyd und die Salze des Europiums sind rosa; stark salpetersaure Lösungen der Salze zeigen folgende Absorptionsstreifen:

λ	
590	sehr schwach
570	schwach, schmal
535	ziemlich schwach
525	ziemlich stark, schmal
465	Mitte des breiten stärksten Bandes
395,5	ziemlich stark, breit
385,5	ziemlich schwach, breit
380,5	breit, schwach.

Eu_2O_3 Europiumoxyd; rosa; durch Glühen des Sulfates bei 1600°.

$Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$ Europiumsulfat; blaßrosa gefärbte Kristalle.

Gadolinium.

Das Oxyd und die Salze sind farblos; die Lösungen der letzteren haben aber im Ultraviolett vier charakteristische Absorptionsbänder bei λ 311,6 bis 310,5; 306,0 bis 305,7; 305,6 bis 305,5; 305,4 bis 305,0.

Gd_2O_3 Gadoliniumoxyd; weiß, zieht H_2O und CO_2 an.

$GdCl_3.6H_2O$ Gadoliniumchlorid, große zerfließliche Kristalle; $GdCl_3$ bildet wasserhaltige Doppelchloride mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$.

$Gd_2(SO_4)_3$ Gadoliniumsulfat; durch Glühen des Sulfathydrats; dieses kristallisiert mit $8H_2O$; das Kaliumdoppelsulfat entspricht der Formel $Gd_2(SO_4)_3.K_2SO_4.2H_2O$.

$Gd(NO_3)_3.6(6\frac{1}{2}?)H_2O$ Gadoliniumnitrat; große leicht lösliche Kristalle; $Gd(NO_3)_3.5H_2O$, Prismen, die an der Luft matt werden. Die Nitrate des Gd sind die am schwersten in HNO_3 löslichen seltenen Erdnitrate. Gadoliniumnitrat bildet mit NH_4 und Mg Doppelnitrate.

$2Gd(CN)_3.Pt(CN)_2.18H_2O$ Gadoliniumplatincyanür, kirschrote Prismen mit grünem Metallglanz.

Terbium.

Das Oxyd Tb_2O_3 und die Salze scheinen farblos (oder schwach gelb?) zu sein; die Lösungen zeigen aber im Ultraviolett 9 Absorptionsbänder; es existiert ein dunkelbraunes bis schwarzes Peroxyd, das den Terbinerden (selbst wenn es in nur sehr geringer Konzentration vorhanden ist) eine gelbe Färbung verleiht.

Dysprosium.

Das Oxyd und die Salze sind grün gefärbt; ihre Lösungen zeigen Absorptionsstreifen bei λ 753, 475, 451,5, 427,5, 386,5, 379,5, 365, 351, 338, 322,5.

Holmium.

Das Holmium ist noch wenig untersucht; seine Salzlösungen absorbieren bei 640 und 536.

Erbium.

Das Erbium (oder Neo-Erbium) liefert ein rosa Oxyd und intensiv rosa bis rote Salze; die Lösungen weisen charakteristische Absorptionsbänder im roten, grünen und blauen Gebiet auf; besonders charakteristisch scheinen die Bänder bei λ 648 und 523 zu sein.

Er_2O_3 Erbiumoxyd; Pulver von rein rosa Farbe, die auch nach starkem Glühen erhalten bleibt.

$Er_2(SO_4)_3.8H_2O$ Erbiumsulfat; rosa Kristalle; bekannt sind Doppelsulfate mit K und NH_4.

$Er(NO_3)_3.5H_2O$ Erbiumnitrat; große rote Kristalle.

$Er_2(C_2O_4)_3.9H_2O$ Erbiumoxalat; rotes Pulver, durch Fällung.

$2Er(CN)_3.3Pt(CN)_2.21H_2O$ Erbiumplatincyanür, rote Prismen mit grünem Metallglanz.

Thulium.

Die Lösungen der Salze absorbieren bei λ 684 und 465; $Tu(OH)_3$ ist schwach basisch.

Ytterbium.

(Neo-Ytterbium, Aldebaranium).

Das Oxyd und die Salze des Ytterbium (15) sind farblos; $Yb(OH)_3$ ist schwach basisch.

$YbCl_3 . 6H_2O$ Ytterbiumchlorid, leicht lösliche Kristalle, die an der Luft zerfließen. Bekannt sind Doppelchloride mit Pt und Au.

Yb_2O_3 Ytterbiumoxyd, farblos, wird aber durch die kleinste Spur von Tu_2O_3 gelblich gefärbt.

$Yb(OH)_3$ Ytterbiumhydroxyd, gallertartiger Niederschlag.

$Yb_2(SO_4)_3$ Ytterbiumsulfat; durch Entwässern des Hydrates.

$Yb_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, glänzende, wasserhelle Säulen.

$Yb(NO_3)_3 . 3H_2O$ Ytterbiumnitrat; wasserhelle, zerfließliche Tafeln.

$Yb(NO_3)_3 . 4H_2O$ zerfließliche Prismen oder feine Nadeln. Die Ytterbiumnitrate zeichnen sich vor allen seltenen Erdnitraten durch den geringen Wassergehalt aus.

$YbPO_4 . 4\frac{1}{2}H_2O$ Ytterbiumorthophosphat, gallertartiger Niederschlag.

$Yb(PO_3)_3$ Ytterbiummetaphosphat, Kristallpulver.

$Yb_2(CO_3)_3 . 4H_2O$ Ytterbiumcarbonat, gallertartiger Niederschlag; aus $Yb(OH)_3$ und CO_2 entsteht ein basisches Carbonat.

$Yb(C_2H_3O_2)_3 . 4H_2O$ Ytterbiumacetat; kleine, leicht lösliche Tafeln, deren Lösung schwach alkalisch reagiert.

$Yb_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$, Ytterbiumoxalat; weißes Pulver, durch Fällung; bedeutend löslicher in H_2SO_4 und Ammoniumoxalat als die Oxalate von Y und Gd.

Lutetium (Cassiopeium).

Das Oxyd Lu_2O_3 und seine Salze sind nicht gefärbt.

Keltium (Celtium).

Das Keltium ist noch wenig untersucht worden; das Hydroxyd ist etwas stärker basisch als $Sc(OH)_3$.

Literatur. ***R. J. Meyer und B. Brauner,*** *Elemente der Cerit- und Ytteriterden (Seltene Erden), in R. Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, 1. Leipzig 1906.* — ***R. J. Meyer,*** *Die neueste Entwickelung unserer Kenntnisse von den seltenen Erden. Zeitschr. f. Elektrochemie, 1911, 633.* — ***A. Hagenbach und H. Konen,*** *Atlas der Emissionsspektren. Jena 1905.* — ***J. M. Eder und E. Valenta,*** *Atlas typischer Spektren. Wien 1911.*

K. Schaum.

Aktinium.

Act Atomgewicht 226,5 (?)

1. Atomgewicht. 2. Vorkommen. 3. Geschichte. 4. Darstellung. 5. Formarten. 6. Elektrochemie. 7. Analytische Chemie. 8. Spezielle Chemie. 9. Thermochemie. 10. Photochemie. 11. Kolloidchemie.

1. Atomgewicht. Da Verbindungen des Aktiniums noch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten, lassen sich über sein Atomgewicht nur Vermutungen anstellen. F. S. Loring (Literatur 1) berechnet unter der Annahme, daß das Aktinium in ein dem Tellur analoges Element vom Atomgewichte 210,5 überginge, das Atomgewicht des Aktiniums aus seiner Strahlung zu 226,5. Da Beobachtungen über Serienemissionsspektren und magnetische Kanalstrahlenspektren beim Aktinium fehlen, konnten auch die indirekten Methoden der Atomgewichtsbestimmung bislang auf das Aktinium nicht angewendet werden.

K. A. Hofmann und F. Zerban (2) bestimmten an einem sicherlich noch nicht reinen Aktiniumpräparate das Aequivalentgewicht zu 63,32 (0=16), während reines Thorium 58,1 (0=16) fordern würde (siehe hierzu und zum Folgenden den Artikel „Radioaktivität").

2. Vorkommen. Das Aktinium ist in den radiumhaltigen Uranmineralien enthalten und reichert sich bei der Radiumgewinnung bei der Eisengruppe an.

3. Geschichte. A. Debierne (3) fand, geleitet von dem Gedanken, ob es nicht möglich sei, aus der Pechblende noch andere radioaktive Substanzen als das Radium zu isolieren, daß in den von der Hauptmenge des Radiums durch Sulfatfällungen befreiten Anteilen der Pechblende, die mit Ammoniak ausfallen und im wesentlichen aus den Hydroxyden des Eisens und des Aluminiums und kleineren Mengen Zink, Mangan, Chrom, Vanadin, Uran, Titan, Nickel, Tantal, Cer, Lanthan, Didym und Ytteriterden bestehen, eine radioaktive Substanz sich anreichern ließ, welche die etwa 100000fache Aktivität des Urans und die analytischen Eigenschaften des Titans besaß. Debierne konnte die neue Substanz vom Titan trennen und noch weiter anreichern, behielt sie jedoch immer thoriumhaltig und zeigte im übrigen, daß sie sich bei den Cererden anreichern lasse und durch ihre radioaktiven Eigenschaften vom Thorium verschieden sei.

F. Giesel (4) fand im Jahre 1902 an einigen sehr gering strahlenden noch radiumhaltigen Präparaten ein auffallend großes Emanierungsvermögen und stellte bei näherer Untersuchung fest, daß dieses von einer dem Radium fremden Substanz herrührte, die sich bei den Cererden anreichern ließ. Giesel nannte diesen aktiven Stoff „Emanationskörper" bezw. „Emanium". Durch die Analyse der Strahlungen und der Zersetzungsprodukte des „Aktiniums" und „Emaniums" konnte dann späterhin festgestellt werden, daß das Debiernesche „Aktinium" und das Gieselsche „Emanium" identische Substanzen sind. Es wird

deshalb jetzt die Aktiniumnomenklatur ausschließlich auf diese Substanz angewendet.

4. **Darstellung.** Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Aktiniums dienen die zur Eisengruppe gehörigen Fällungen von der Radiumdarstellung aus Uranpecherzrückständen; jedoch enthalten auch die sogenannten „Rohsulfate" (vgl. „Radium" im Artikel „Berylliumgruppe") infolge einer ganz außerordentlich starken Adsorption der Aktiniumsalze seitens gefälltem Barium-Radiumsulfat nicht unbeträchtliche Mengen Aktinium. Bei der weiteren Verarbeitung der Hydroxydfällungen (mittels Ammoniak: Eisengruppe) gelangt das Aktinium in die Gruppe der seltenen Erden. Innerhalb dieser Gruppe, in der die analytischen Schwierigkeiten bekanntermaßen besonders groß sind, wird die aktive Substanz verstreut und kann je nach der im speziellen Falle angewandten Trennungsmethode und je nach den zufällig wechselnden Begleitern das Titan, das Thorium, das Didym oder das Lanthan begleiten. Der Umstand ferner, daß das Aktinium aktive Tochterprodukte bildet, unter denen das Radioaktinium und das Aktinium X mittlere Lebensdauern von 28,1 bezw. 15 Tagen besitzen und weiterhin durch Vermittelung der sich zersetzenden gasförmigen Aktiniumemanation auch auf inaktiven Körpern sich aktive Niederschläge absetzen können, und daß ferner radioaktive Stoffe, die mit dem Aktinium in keinem Zusammenhange stehen, wie Thorium und Ionium in diesen Gemischen ebenfalls stets enthalten sind, steigert die Schwierigkeiten ins Unermeßliche, so daß es bis jetzt keineswegs gelungen ist, eine bestimmte Methode zur Anreicherung des Aktiniums anzugeben. Eine große Anzahl früher beschriebener Trennmethoden führte zu solchen aktiven Tochterprodukten (Aktinium X, Radioaktinium). Die Primärsubstanz der Aktiniumreihe, das Aktinium selbst, stellt sich analytisch etwa zwischen das Lanthan und Calcium, während die zum Teil hochaktiven Tochterprodukte des Aktiniums sich zumeist eng an das Calcium anreihen, ohne jedoch schwer lösliche Sulfate zu geben. Das Aktinium selbst hat (wenn es sich im Gleichgewicht mit seinen Tochterprodukten befindet) eine praktisch konstante Aktivität.

Die aus den sogenannten „Rohsulfaten" (vgl. „Radium" im Artikel „Berylliumgruppe") und den Ammoniakfällungen vereinigten aktiniumhaltigen Hydroxyde werden mit Flußsäure behandelt, wobei die Fluoride des Cer, Samarium, Neodym, Lanthan, Didym, Thorium und Aktinium unlöslich zurückbleiben. Diese Fluoride werden in Salzsäure gelöst, und sodann aus dieser Lösung mit Oxalsäure die Oxalate der eben genannten Elemente gefällt. Durch Glühen verwandelt man die Oxalate in Oxyde und diese durch Auflösen in Salpetersäure in Nitrate.

Aus diesen werden die Doppelnitrate der seltenen Erden mit Magnesium- oder Mangannitrat hergestellt und sodann der fraktionierten Kristallisation unterworfen, wobei Aktinium in den Mutterlaugen beim Samarium und Neodym verbleibt. So dargestelltes Aktinium enthält meistens noch Ionium, von dem es nur schlecht durch Adsorption mittels Schwefel (aus Natriumthiosulfat und Säure) befreit werden kann.

Weitere Methoden zur Anreicherung des Aktiniums aus Gemischen seltener Erden und der radioaktiven Elemente Thorium, Ionium und Polonium arbeitete neuerdings C. Auer von Welsbach aus (5).

5. **Formarten.** Da keine Aktiniumverbindung bisher auch nur annähernd im Zustande chemischer Reinheit hergestellt werden konnte, läßt sich über das Element Aktinium und über seine speziellen Verbindungen nichts Bestimmtes aussagen.

6. **Elektrochemie.** Bei der Elektrolyse salpetersaurer Lösungen von Aktinium X zwischen Platinelektroden wird an der Kathode Aktinium A und Actinium B abgeschieden. Eine stark salpetersaure Lösung von Aktinium selbst verhält sich bei der Elektrolyse wie das Aktinium X. Aus schwach sauren Lösungen scheidet sich außerdem das Radioaktinium ab (M. Lewin). Aus alkalischen Lösungen können Aktinium, Aktinium X und Radioaktinium niedergeschlagen werden.

7. **Analytische Chemie.** Das Aktinium ist im allgemeinen charakterisiert durch seine Zugehörigkeit zur Gruppe der seltenen Erden (Debierne) und im speziellen durch die charakteristischen Zersetzungsgeschwindigkeiten seiner Zerfallsprodukte, insbesondere des „Aktinium X" und der aus der Aktiniumemanation entstehenden „aktiven Niederschläge". Diese letzteren zersetzen sich 15 Minuten nach Beendigung der Exposition, wie groß auch die Expositionszeit gewesen sein möge, nach dem einfachen Exponentialgesetz

$$J_t = J_0 . e^{-\lambda . t},$$

worin J_0 die Strahlungsintensität in dem Augenblicke bedeutet, in dem man die Messung begann, und J_t die Strahlungsintensität nach Ablauf einer gemessenen Zeit t. λ ist die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des Aktinium $A = 3{,}2 \times 10^{-4} \times \text{sec.}^{-1}$. Die „Halbwertszeit" (vgl. hierzu den Artikel „Radium" und den Artikel „Radioaktivität") der aktiven Beschläge der Aktiniumemanation, ab mindestens 15 Minuten nach beendeter Exposition, ist demnach 36,1 Minuten. In

den ersten 10 bis 15 Minuten nach beendeter Exposition ist der Gang der Entwickelung der „induzierten Aktivität“ des Aktiniums ganz außerordentlich von der Expositionszeit, von 1 Minute bis zu mehreren Stunden, abhängig.

Aus den kochenden schwach salzsauren Lösungen der aktiven Niederschläge aus Aktiniumemanation scheidet sich in 1—2 Minuten auf Nickelblechen reines Aktinium B ab, dessen durch α-Strahlen genau meßbare Abklingung (Halbierungskonstante H.C. = 2,15 Min.) zum Nachweise kleiner Aktiniummengen dienen kann (L. Meitner).

Sehr charakteristisch, aber wegen ihrer Kurzlebigkeit zum Nachweise nicht gut zu gebrauchen ist die Aktiniumemanation selbst. Ihre Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante λ ist $=1{,}8 \times 10^{-1} \times \text{sec.}^{-1}$, und ihre Halbierungskonstante H. C. demnach nur 3,9 Sekunden. G. v. Hevesy (7) arbeitete eine Methode aus, um Aktinium durch den Nachweis der Aktiniumemanation selbst zu erkennen.

8. Spezielle Chemie. Ueber die Wertigkeit des Aktiniums, über seine Salze und bestimmte Verbindungen ist nichts bekannt.

9. Thermochemie. Wie jede radioaktive Substanz entwickelt wohl auch das Aktinium bei der Absorption seiner Strahlungen Wärme; diese Wärmeentwickelung ist aber bei den schwachen bis jetzt untersuchten Präparaten sehr geringfügig und noch nicht gemessen worden.

10. Photochemie. Aktiniumhaltige Materialien erteilen der Flamme keine besonders charakteristische Färbung; auch konnte bis jetzt kein besonderes Emissions- oder Absorptionsspektrum des Aktiniums beobachtet werden. Bezüglich der Elektronenstrahlungen sei bemerkt, daß das Aktinium selbst strahlenlos ist; im Gleichgewicht mit seinen Umwandlungsprodukten sendet es α-, β- und γ-Strahlen aus und produziert infolge seiner α-Strahlung auch Helium (F. Giesel 8).

Die Aktivität des von allen seinen Zersetzungsprodukten befreiten Aktiniums steigt während eines Monats an, um dann konstant zu bleiben. Sowohl die α- als auch die β-Strahlung (O. Hahn und L. Meitner 11) ist sodann entsprechend der komplexen Natur des aktiven Produktes komplex. Die Reichweiten der α-Strahlen können mit Vorteil zum Nachweis einzelner Aktiniumprodukte verwendet werden. Die Reichweiten der α-Strahlen in Luft sind beim:

Radioaktinium	4,8 cm
Aktinium X	6,5 „
Aktiniumemanation	5,8 „
Aktinium B	5,5 „

(O. Hahn 12).

11. Kolloidchemie. Die Adsorption des Aktiniums auf Kolloiden und sonstigen Körpern mit groß entwickelter Oberfläche spielt bei der Anreicherung, Trennung und den Reaktionen des Aktiniums eine außerordentliche Rolle; denn wohl fast alle Fällungsreaktionen des Aktiniums sind Mitreißreaktionen und beruhen nicht lediglich auf Unlöslichkeit der niederfallenden Aktiniumverbindungen, denn die Aktiniumkonzentration ist in allen untersuchten Fällen so klein, daß wohl in keinem Falle das Löslichkeitsprodukt erreicht wird. Jedoch sind die aus Aktiniumlösungen durch Niederschläge, wie Baryumsulfat, Ferrihydroxyd u. a. mitgerissenen aktiven Produkte fast nie einheitlich, weil auch Aktinium X und Radioaktinium mitgerissen werden. Debierne (9) mischt Aktiniumlösungen mit Baryumsalz und fällt sodann mit Schwefelsäure; nach Giesel (10) benutzt man mit Vorteil die Eigenschaft des Baryumsulfates, beim Mitreißen der Edelerden das Emanium zu bevorzugen. Nächstdem hat sich auch die fraktionierte Fällung mit Magnesia bewährt, wobei das Aktinium beim Lanthan bleibt; letzteres läßt sich sodann durch fraktionierte Kristallisation der Doppelnitrate mit Magnesium inaktiv, also aktiniumfrei erhalten. Auch die vielfachen Fällungen von Aktinium, Aktinium X und Radioaktinium mit Ammoniak sind keine analytischen Merkmale, sondern sind Mitreißungen, beruhend auf Adsorption und deshalb je nach der Art und Menge der verschiedenen Begleitsubstanzen stets qualitativ und quantitativ verschieden.

Literatur. *1.* ***F. S. Loring,*** *Chem. News.* ***104,*** *59, 1911. — 2.* ***K. A. Hofmann und F. Zerban,*** *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* ***36,*** *3096, 1903. — 3.* ***A. Debierne,*** *Compt. rend. de l'Acad. des sciences.* ***129,*** *593, 1899. —* ***Derselbe,*** *Compt. rend. de l'Acad. des sciences.* ***130,*** *906, 1900. —* ***Derselbe,*** *Compt. rend. de l'Acad. des sciences.* ***131,*** *333, 1900. —* ***Derselbe,*** *Physikal. Zeitschr.* ***7,*** *14, 1906. — 4.* ***F. Giesel,*** *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* ***35,*** *3608, 1902. —* ***Derselbe,*** *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* ***36,*** *342, 1903. —* ***Derselbe,*** *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* ***37,*** *1696, 1904. —* ***Derselbe,*** *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* ***37,*** *3963, 1904. —* ***Derselbe,*** *Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik.* ***1,*** *345, 1904. —* ***Derselbe,*** *Physikal. Zeitschr.* ***5,*** *822, 1904. — 5.* ***C. Auer von Welsbach,*** *VI. Mitteilung der Radiumkommission der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Wien 1910. — 6.* ***M. Levin,*** *Physikal. Zeitschr.* ***7,*** *812, 1906. — 7.* ***G. v. Hevesy,*** *Physikal. Zeitschr.* ***12,*** *1213, 1911. — 8.* ***F. Giesel,*** *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* ***40,*** *3011, 1907. — 9.* ***A. Debierne,*** *Compt. rend. de l'Acad. des sciences.* ***131,*** *333, 1900. — 10.* ***F. Giesel,*** *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* ***38,*** *775, 1905. — 11.* ***O. Hahn und L. Meitner,*** *Physikal. Zeitschr.* ***9,*** *697, 1908. — 12.* ***O. Hahn,*** *Phil. Mag. [6]* ***12,*** *244, 1906. — Zusammenfassender Bericht über das Aktinium:* ***T. Godlewski,*** *Ueber die Eigenschaften des Aktiniums. Jahrbuch d.*

Radioaktivität und Elektronik. **3**, *134—167, 1906.* — **P. Curie**, *Die Radioaktivität. 2 Bde. Leipzig 1911/12.*

E. Ebler.

Bormineralien.

1. Historisches. 2. Lagerstätten und Produktionsmenge. 3. Verwendung der Borverbindungen im allgemeinen. 4. Bormineralien im speziellen.

1. Historisches. Borsäure wurde von Hoefer 1777 zuerst in den heißen Quellen Toskanas (Soffioni) nachgewiesen, die besonders bei Monterotondo, Castellomare, Lardarello, Serazo, Sasso, Travale, Lago und Lustiguano sich finden, seit 1815 wurde es dort technisch gewonnen. Gegenwärtig ist die Bedeutung dieser Vorkommen sehr stark gesunken gegenüber den amerikanischen und deutschen.

2. Lagerstätten und Produktion. Seit 1859 wurde bei dem damals beginnenden Bergbau zu Staßfurt dort auch Staßfurtit, d. h. Magnesiaborax gewonnen, aber bald durch inzwischen gemachte reiche Funde an der amerikanischen Westküste überholt, wozu dann noch die in Kleinasien am Marmarameer unweit Surzurlu entdeckten Vorkommen hinzukamen.

Nach A. Frank (Zeitschr. f. angew. Chem. 1907 **20** 258) war im Jahre 1902 die Produktion von Borsäuremineralien wie folgt: Deutschland 200 t, Italien 2500 t, Vereinigte Staaten Amerikas 50 000 t, Chile 15 000 t, Peru und Bolivien 6500 t, Kleinasien 12 000 t, Tibet 100 t.

3. Verwendung der Bormineralien im allgemeinen. Neuerdings haben die Perborate erhebliche Bedeutung gewonnen; die Natriumverbindung wird aus Borax und Wasserstoffsuperoxyd hergestellt und dient als Bleich- und Waschmittel, sowie in der Chirurgie als Antiseptikum. Auch zum Entwickeln von reinem Sauerstoff werden die Perborate benutzt und hierfür von Sportleuten, Luftschiffern, Tauchern, Herzkranken, an Asthma leidenden und anderen Personen angewandt. Außer dem Natriumperborat kommen noch das Magnesium- und Zinkperborat in Betracht.

Seit langem im Gebrauch ist die Anwendung des Borax in der Metallurgie zum Oxydfreimachen von Metallen und als Lötmittel (Juwelierborax, künstlicher oktaedrischer Borax), in der analytischen Chemie (Boraxperle), zu Glasuren, Schmelzfarben und Emaillen. Der Gebrauch von Borverbindungen zum Konservieren von Nahrungsmitteln ist (weil gesundheitsschädlich) in den meisten Staaten verboten, kommt aber trotzdem noch vor.

Die weitaus größte Menge der Borsäure findet in der Glasindustrie Verwendung und diese Verwendung bestimmt heute den Preis.

4. Bormineralien im speziellen. 1. Borsäure. Zwar wird aus dem Soffioni die Borsäure direkt als Naturprodukt gewonnen, die Hauptmenge der Borsäure wird aber aus Bormineralien künstlich dargestellt, z. B. aus Colemanit nebst Pandermit in Kalifornien und aus Boronatrocalcit in Chile und Argentinien. Die natürlich vorkommende Borsäure enthält 3 Moleküle Kristallwasser, hat also die Formel $B_2O_3 . 3H_2O$ und heißt Sassolin (Triklin kristallisierend).

Aus Colemanit wird durch Einleiten von schwefeliger Säure in einen aus dem Mineralpulver und Wasser gebildeten Brei die Borsäure frei gemacht und durch Abkühlen zum Auskristallisieren gebracht. Auf Boronatrocalcit läßt man Salzsäure und Schwefelsäure in analoger Weise einwirken. Auch ein Aufschließen mit Bisulfat wird bei diesen Bormineralien technisch angewandt.

Sassolin ist außerhalb Toskanas besonders noch auf der Insel Vulcano gefunden.

2. Borax (Tinkal) $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ (36,7 % B_2O_3. 16,2 % Na) kristallisiert monoklin holoedrisch (Fig. 1), ist in 14 Teilen Wasser löslich, die an sich farblosen Kristalle trüben sich leicht infolge von Verwitterung. Borax findet sich in den westlichen Teilen von Tibet, in Kalifornien und Nevada, häufig mit Steinsalz und Soda zusammen vorkommend.

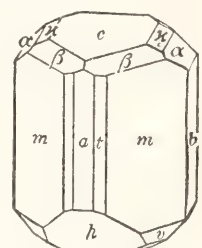


Fig. 1.

3. Boracit $Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2$ (etwa 26,9 % MgO, 10,6 % $MgCl_2$, 62,5 % B_2O_3) kristallisiert in regulären Formen (Fig. 2), die aber bei gewöhnlicher Temperatur mimetische Zwillingsbildungen (rhombischer Individuen?) sind, und erst beim Erhitzen sich in die reguläre tetraedrisch-hemiedrische Symmetrie umwandeln. Das Mineral löst sich in Salzsäure langsam; es kommt im Carnallit von Staßfurt vor (Staßfurtit) sowie im Gips von Lüneburg und Segeberg.

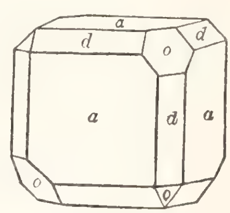


Fig. 2.

4. Borocalcit $CaB_4O_7 . 4H_2O$ findet sich als Inkrustation in den Borsäurelagern Toskanas. Vielleicht ist auch der Hoyesin von Iquique (Peru) mit diesem Mineral identisch.

5. Boronatrocalcit (Ulexit, Tinkalcit) $CaNaB_5O_9 . 6H_2O$. Das Mineral findet sich in

feinfaserigen Knollen zu Iquique (Peru), ferner in Südafrika und Neuschottland.

6. Boromagnesit (Szajbelyit), $2Mg_5B_4O_{11}.3H_2O$, kommt im Kalk von Rezbanya in Gestalt winziger, faseriger weißer Kugeln vor.

7. Colemanit $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$. In monoklinen Kristallen (Fig. 3 bis 4) auf-

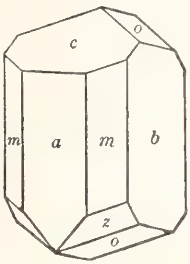


Fig. 3.

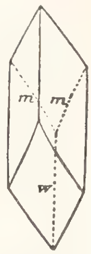


Fig. 4.

tretend, oft flächenreich und hohen Glanz besitzend; für die kalifornischen Vorkommen wichtig, dort besonders in Death Valley aufgefunden.

8. Pandermit $Ca_2B_6O_{11}.3H_2O$, also mit Colemanit, abgesehen vom Wassergehalt, gleiche chemische Zusammensetzung besitzend. Kommt in feinkörnigen, derben, weißen Knollen zu Panderma (am schwarzen Meer) massenhaft vor, ferner in Süd-Oregon und San Bernardino Ca. (Kalifornien).

Von selteneren Bormineralien sei noch der Hydroboracit $CaMgB_6O_{11}.6H_2O$ und Lüneburgit $MgB_2O_4.2MgHPO_4.7H_2O$ anhangweise erwähnt.

Literatur. ***Klockmann,*** *Lehrbuch der Mineralogie. 1912.*

E. Sommerfeldt.

Bosscha

Johannes.

Geboren am 18. Novemder 1831 in Breda; gestorben am 15. April 1911. Er studierte in Leyden und Deventer Naturwissenschaften, wurde 1856 Assistent am physikalischen Kabinett in Leyden, 1860 Lehrer an der Militärakademie in Breda, 1873 an der polytechnischen Schule in Delft, 1878 Direktor desselben, war von 1885 bis 1895 Sekretär der Holländischen Gesellschaft der Wissenschaften. Seine Arbeiten liegen auf den verschiedenen Gebieten der Experimentalphysik.

E. Drude.

Botanik.

1. Begriffsbestimmung. 2. Die sieben materiellen Gesichtspunkte der botanischen Forschung. a) Systemkunde. b) Morphologie. c) Physiologie. d) Oekologie. e) Chorologie. f) Chronologie. g) Genetik. 3. Die zwei formalen Gesichtspunkte der Forschung. 4. Allgemeine und spezielle Botanik als Methoden des Lehrens. 5. Abweichungen dieses Systems vom herrschenden. 6. Die Unzulänglichkeit des letzteren und seine historischen Wurzeln.

1. Begriffsbestimmung. Die Botanik ist die Wissenschaft von den Pflanzen. Es möchte nun auf den ersten Blick scheinen, daß es gar keiner besonderen Auseinandersetzungen über das Wesen und den Zweck dieser Wissenschaft bedürfte, insofern der Begriff der Wissenschaft überhaupt richtig verstanden und das Objekt dieser besonderen Wissenschaft eindeutig bestimmt ist. Wer so denkt, verkennt den historischen Faktor, der in allem, was wir treiben und denken, notwendig enthalten ist. Mag vielleicht die Bestimmung des Objektes der Botanik, der Pflanze, ziemlich geringen Schwankungen unterworfen sein, so ist doch der Begriff dessen, was eine Wissenschaft sei und welchen Zweck die Wissenschaft von den Pflanzen verfolge, in den verschiedenen Zeitläuften sehr ungleich definiert worden. Und da sich der gegenwärtige Begriff ebenfalls nur allmählich entwickelt hat, so werden ihm infolge der Tradition wohl manche Merkmale anhaften, die man nicht annehmen möchte, ohne sie einer Analyse auf ihre Herkunft und ihre Stichhaltigkeit zu unterziehen.

Die überwiegende Mehrzahl der heutigen Botaniker wird wohl die oben angeführte Definition der Botanik als der Wissenschaft von den Pflanzen akzeptieren. Wenn damit auch eine deutliche Abgrenzung gegen jede andere Art der Betrachtung der Pflanzen, z. B. die ästhetische oder die ökonomische erzielt sein dürfte, so ist doch die wissenschaftliche Beschäftigung mit den Pflanzen selbst noch so manigfacher Art, daß eine nähere Präzisierung erforderlich ist. Eine kritische Sichtung und Zusammenstellung der mannigfachen Arten der wissenschaftlichen Betrachtung der Pflanzenwelt findet aber ihren Ausdruck in einem logischen System der botanischen Wissenschaft.

2. Die sieben materiellen Gesichtspunkte der botanischen Forschung. Um zu einem solchen logischen System zu gelangen, muß man versuchen die Fragen aufzuzählen, durch deren Beantwortung unser rein wissenschaftliches Interesse bezüglich der Pflanzen befriedigt werden könnte.

2a) Systemkunde. Es ist ein Ergebnis der Erfahrung, daß die individuellen Geschöpfe, aus denen sich die Pflanzenwelt zusammensetzt, sich in verschiedenem Grade gleichen. Von den geringfügigen individuellen Differenzen bis zu den weitgehendsten Unterschieden, wie man sie zwischen Vertretern zweier Klassen oder gar zweier Typen wahrnimmt, gibt es eine ganze Menge von Abstufungen. Diese Erfahrung wird

zur Aufstellung eines Systems benutzt. Sofern es sich um das natürliche System handelt, kann man sagen, daß sich zwei Pflanzenformen im System um so näher stehen, je größer die Zahl der übereinstimmenden Punkte in ihrer Organisation ist. Ich gebrauche hier den Ausdruck Organisation im weitesten Sinne, der nicht nur den sichtbaren Aufbau, sondern auch den Ablauf der Lebensvorgänge, die Anpassungen usw. umfaßt. Man mag nun über den philosophischen Wert und über die logische Natur dieser Art der Behandlung des Pflanzenmaterials verschiedener Meinung sein, eines bleibt unbestritten, daß nämlich diese Art der Behandlung logisch verschieden ist von jeder anderen und daher die Systemkunde als ein selbständiger, keinem anderen subordinierter Zweig der Botanik bezeichnet werden kann. Es ist manchmal gesagt worden, das System der Pflanzen sei der vollkommenste Ausdruck des jeweiligen Standes des gesamten botanischen Wissens. Soll dies eine Verherrlichung der „reinen Systematik“ sein, dann ist es eine gewaltige Uebertreibung. Aber in einer Beziehung enthält dieser Ausspruch einen Kern von Wahrheit, nämlich insofern als man zur Unterbringung der Pflanzen in systematische Gruppen sämtliche Kenntnisse verwerten kann und soll, die unter allen weiter noch zu besprechenden Gesichtspunkten der wissenschaftlichen Forschung zutage gefördert wurden. Dies zeigt aber zugleich die logische Selbständigkeit der Systemkunde: was wir alles über den Aufbau, die Leistungen der Organe, die Anpassungen, die Verbreitung im Raume, das zeitliche Auftreten in der Erdgeschichte, die Abstammung erfahren, das erscheint jedesmal für sich als Ergebnis besonderer Fragestellungen und Forschungen. Hier aber verwerten wir alles nur insofern es uns Merkmale für die begriffliche Zusammenfassung und gegenseitige Abgrenzung oder Annäherung der Gruppen dienen kann.

2b) Morphologie. Die Erforschung der Gestalten im Pflanzenreich bildet die zweite Aufgabe der Wissenschaft Botanik. Ich bezeichne das mit dem üblichen Ausdruck Morphologie. Es handelt sich um die Feststellung, daß zahlreiche Gestalten Regelmäßigkeiten aufweisen. Die Regelmäßigkeit findet aber ihren Ausdruck in verschiedenen Erscheinungen. Erstens ist es eine Regelmäßigkeit der räumlichen Anordnung an sich, also eine Zurückführbarkeit auf bestimmte geometrische Grundformen und Grundzahlen. Sodann wird viel Aufmerksamkeit der Ableitbarkeit vieler Gestalten von einer und derselben Grundform (nicht im geometrischen Sinne) geschenkt. Die Wiederholung gleicher oder sehr ähnlicher Organkomplexe (Metamerie), wie sie etwa bei den Blütenpflanzen in der Aufeinanderfolge der Knoten und ihrer Anhänge zum Ausdruck kommt; besonders aber die Möglichkeit der Zurückführung sämtlicher Organe der Stengelpflanzen auf gewisse Grundglieder: Stengel, Wurzel, Blatt. (Die Lehre von der Metamorphose.) Endlich ist noch eine Art der Betrachtung der Gestalt zu erwähnen, nämlich die Zurückführung der besonderen Gestaltung auf kausale und teleologische Beziehungen zur Außenwelt, oder was man die eigentliche Erklärung der Gestalt nennt. (Mechanomorphosen im Sinne von Sachs.)

Um die erwähnten Zurückführungen der mannigfachen Gestalten auf einen generalisierten Typus vornehmen zu können, ist es manchmal erforderlich diese Gebilde nicht in irgendeinem Stadium des Lebens der Pflanze sondern in mehreren aufeinanderfolgenden Stadien ihres individuellen Lebens zu betrachten. Es hat sich herausgestellt daß die Einheitlichkeit mancher Gebilde sich in einer deutlicheren Weise zeigt, wenn man auch alle Jugendstadien zueinander in Beziehung setzt, als wenn man sich bloß auf die ausgewachsenen Pflanzen beschränkt. Man denke z. B. an die nadeligen Jugendblätter jener Zypressengewächse, die im erwachsenen Zustande schuppige Blätter besitzen. Da kein logischer Grund vorliegt, die Pflanzen nur im vollständig ausgebildeten Zustande auf ihre Formen zu untersuchen, und da ja selbst die Bestimmung dieses quasi allein in Betracht kommenden Zustandes mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft sein dürfte, so erscheint die Berücksichtigung sämtlicher Entwickelungsstadien als selbstverständlich. Daraus ergibt sich aber für mich die Folgerung, daß ich nicht die Absonderung einer logisch selbständigen, weil etwa in den anderen nicht bereits enthaltenen botanischen Disziplin, der Embryologie oder Ontogenie gutheißen kann. Die von E. Haeckel 1866 mit so großem Aufwand von Scharfsinn eingeführte Einteilung der Morphologie in Anatomie und Morphogenie halte ich für verfehlt, indem ich glaube, daß das Kriterium des „Werdens der Gestalt“ in mißverständlicher Weise zu einer separaten logischen Kategorie erhoben wurde. Ob man eine im Werden begriffene oder eine bereits ausgebildete Gestalt auf eine andere Gestalt als Grundform zurückführt, der logische Charakter der dabei geübten Operation bleibt derselbe.

Die hier dargelegten drei Betrachtungsweisen der Gestalt: Geometrische Grundform, Zurückführung auf generalisierte Typen und Feststellung des kausalen und

teleologischen Zusammenhangs mit den Bedingungen der Umwelt, sie alle gelten nicht nur in bezug auf die ganze Pflanze, sondern auch auf ihre einzelnen Teile. Man kann die Pflanze in ihre Organe teilen, man kann auf diese Organe dann dieselben Betrachtungsweisen anwenden, wie auf die ganze Pflanze. Die Organe aber setzen sich aus Geweben zusammen und die Gewebe aus Zellen, auf diese wie auf jene lassen sich die obigen Betrachtungsweisen anwenden, indem man neben den rein räumlichen Eigenschaften der betreffenden Objekte auch noch die Zurückführung auf bestimmte Grundtypen versucht und den Zusammenhang zwischen der jedesmaligen speziellen Ausgestaltung auf der einen Seite und den jeweiligen besonderen Bedingungen auf der anderen zu eruieren sucht. In der wirklichen Geschichte der Erkenntnis ist man da so vorgegangen, daß man durch Zerlegung des ganzen in seine Teile zur Erkenntnis der Zusammengesetztheit gelangte. Heutzutage schlägt man im Unterrichte den umgekehrten Weg ein, wenn man den Aufbau mit der Betrachtung der Zelle einleitet und dann die Zellen zu Geweben zusammentreten läßt, die Gewebe zu Organen, überall jene drei Betrachtungsweisen der Gestalt durchführend.

2c) Physiologie. Der dritte Gesichtspunkt für die Erforschung der Erscheinungen im Pflanzenreich ist derjenige der Lebensvorgänge. Man geht hier zunächst von der Feststellung aus, daß die Lebewesen als Organismen dynamische Gleichgewichtssysteme darstellen, die einem fortwährenden Wechsel ihrer Substanz, ihres Energiezustandes und ihrer Form unterworfen sind. Wir haben daher in der Botanik eine Lehre von den Erscheinungen und Gesetzen des Stoffwechsels, des Energiewechsels und des Formwechsels. Letzteres deckt sich fast ganz mit der unter „Morphologie“ angeführten „Erklärung der Gestalt“. Von einer anderen Seite betrachtet, stellen sich sämtliche Vorgänge in der Pflanze als Funktionen bestimmter Organe (dies im physiologischen Sinne genommen, wobei also auch eine einzige Zelle als Organ betrachtet werden kann, wenn sie nur eine besondere Funktion aufweist). So wäre die Physiologie auch als die Lehre von den Funktionen der Pflanzenorgane zu betrachten. Endlich wäre nach dem Ergebnis der Funktionen das ganze Gebiet der Erscheinungen in das „vegetative“ Leben und die „Reproduktionsfunktionen“ einzuteilen, insofern der Erfolg des richtigen Funktionierens die Erhaltung des Lebens des Individuums oder die Erhaltung der Art garantiert. Auch das wird häufig als Teilungsgrund benutzt.

2d) Oekologie. Der vierte materielle Gesichtspunkt, unter dem die Pflanzen zum Gegenstand der wissenschaftlichen Betrachtung gemacht werden, ist derjenige der Anpassung, oder sagen wir der ökologische. Ich bezeichne so die Beantwortung der Frage: welchen Vorrichtungen verdankt die Pflanze die Erhaltung ihres Lebens unter diesen oder jenen besonderen Bedingungen? Es kann nicht genug betont werden, daß die ökologische Fragestellung neben der physiologischen ihre volle Berechtigung und ihre logische Selbständigkeit bewahrt. Denn es ist wohl möglich, daß wir von irgendeinem Vorgang an einer Pflanze seinen ganzen Verlauf und seine Bedingtheit durch andere Erscheinungen kennen, ohne deshalb nachweisen zu können, daß dieser Vorgang lebenserhaltend unter den besonderen Bedingungen ist, daß er mit anderen Worten eine Anpassung darstellt. Es ist nicht alles Anpassung in den Organismen. Schon aus dem Umstande, daß die Organismen sich entwickelt haben, müßte sich ergeben, daß manches in ihnen nicht mehr den veränderten Bedingungen entspricht. Man wird also mit der Tatsache zu rechnen haben, daß manche Erscheinungen sich neben anderen Betrachtungsweisen auch noch derjenigen der Oekologie fügen, während andere sich zunächst dieser Betrachtungsweise entziehen. („Anpassungsmerkmale und Organisationsmerkmale“ mancher Autoren, besonders R. Wettstein.) Die Ansicht, alles was heute nicht als Anpassung gedeutet werden kann, sei einst eine solche gewesen, kann als Ausdruck einer subjektiven Ueberzeugung hingenommen werden, nicht aber objektiv begründet und der logischen Einteilung zugrunde gelegt werden.

2e) Chorologie (auch Pflanzengeographie). Der fünfte von allen bisher behandelten logisch verschiedene Gesichtspunkt ist derjenige der Verteilung im Raume. Die von den einzelnen Arten, Gattungen, Familien bewohnten Areale, die Charakteristik der Erdräume durch die in ihnen vorherrschenden oder fehlenden systematischen Gruppen, dies stellt eine Aufnahme des gegenwärtigen Bestandes unter Benutzung der von der Systematik gelieferten Gruppenbegriffe dar. Dazu kommt aber auch noch die Erforschung der aktuellen Verbreitungsweisen und Verbreitungshindernisse, wobei die realen Beziehungen zwischen den klimatischen und organischen Faktoren auf der einen und dem Leben der Pflanze auf der anderen Seite den Gegenstand der Betrachtung bilden. Die Betrachtungsweise berührt sich hier häufig mit der ökologischen, aber sie deckt sich nicht mit ihr. Wenn wir nachweisen, daß für diese oder jene Familie infolge der Beschaffenheit ihrer Vegetationsorgane ein Wüstengürtel

ein unüberwindliches Verbreitungshindernis bildet, so stellen wir eine reale Beziehung zwischen der Isolation einer Pflanzengruppe auf der einen und den klimatischen Bedingungen eines Erdgürtels auf der anderen Seite fest, aber von Anpassung ist dabei natürlich gar keine Rede.

Der logische Kern einer solchen Feststellung ist im Grunde genommen derselbe, wie wenn wir die Verbreitungsgrenzen der schwimmenden Eisberge feststellen. Hier ist das Studium ein rein pflanzengeographisches, kein ökologisches. Umgekehrt verfahren wir rein ökologisch, wenn wir die Anpassungen irgendeiner Art an die Bedingungen ihres Wohnortes erforschen z. B. die Anpassungen an Trockenheit bei einer afrikanischen Wolfsmilchart.

Eine Kombination beider Betrachtungsweisen ergibt sich erst dann, wenn wir das Bestehen einer bestimmten Anpassung dafür verantwortlich machen, daß eine Pflanzengruppe hier oder dort keine Vertreter hat. Bekannt ist, daß der Eisenhut (Aconitum) nur dort existiert, wo auch Hummeln vorkommen. Oder wenn wir nachweisen, daß die amerikanischen Kaktuse und die im Habitus so kaktusähnlichen afrikanischen Wolfsmilcharten, beide an ihre Standorte vorzüglich angepaßt, geographisch so merkwürdig isoliert sind.

2f) Chronologie. Eine sechste Frage, mit der wir uns an das zu erforschende Pflanzenmaterial wenden, bildet die Frage nach dem zeitlichen Auftreten der Pflanzengruppen in der Erdgeschichte. Es mag dieses Studium als Chronologie[1]) bezeichnet werden. Die sonst übliche Bezeichnung als „Pflanzenpaläontologie“ befriedigt nicht, denn in dieser üblichen Bezeichnung liegt nur die Angabe, daß es sich um die Erforschung der ausgestorbenen Pflanzenarten handle. Das ist aber eine Absonderung nach dem Objekt, nicht nach dem logischen Gesichtspunkt seiner Erforschung. Es ist doch leicht einzusehen, daß die Natur der Fragestellungen, mit denen man an die Erforschung einer Pflanze herangeht, logisch keineswegs verändert ist, je nachdem es sich um eine noch lebende oder gänzlich erloschene Art handelt. Daß man an einer ausgestorbenen Art keine experimentellen Stoffwechseluntersuchungen anstellen kann, das ist ein technischer Umstand. Aber man wird doch von der ausgestorbenen Art ebenso wie von der lebenden erfahren wollen, wie sie sich in ihrem Aehnlichkeits- oder sagen wir Verwandtschaftsgrade zu anderen Arten verhält, welche Besonderheiten des Baues man an ihr wahrnehmen kann, welche Anpassung an das Medium sie besessen hatte usw. Mit anderen Worten ein großer, ja der größte Teil der Arbeit des Forschers an einer fossilen Pflanze deckt sich in logischer Beziehung mit der Arbeit der Erforschung einer lebenden Art. Daß die Technik der Handhabung (Zusammensuchen verschiedener Teile einer Art usw.) eine etwas abweichende sein muß, ist für die logische Betrachtung gänzlich belanglos. Unter Chronologie will ich also nicht die Erforschung einer ausgestorbenen Pflanzenart nach allen auch auf lebende Arten zu beziehenden Gesichtspunkten verstehen, sondern nur die Erforschung des zeitlichen Auftretens verwandter Pflanzenarten in der geologischen Entwickelung. Nur weil es sich eben um verwandte Formen handelt und weil diese verwandten Formen nicht chaotisch aufgetreten sind, sondern in einer bestimmten Aufeinanderfolge, so kann schon diese Regelmäßigkeit des Ersatzes der einen Arten durch andere zu einem selbständigen Objekt, zu einem von den übrigen logisch unabhängigen materiellen Gesichtspunkte der botanischen Forschung werden.

2g) Genetik. Der siebente und letzte Gesichtspunkt für die Erforschung der Pflanzenwelt ist derjenige der Entwickelung. Es handelt sich dabei nicht um die Entwickelung des Einzelwesens, der einzelnen Pflanzen aus der Eizelle, sondern um die Entwickelung der gegenwärtig auf der Erde vertretenen Arten von Pflanzen. Ich bezeichne nun mit Genetik das gesamte Gebiet der Probleme, die das Werden der Pflanzenwelt zum Gegenstand haben. Mit Rücksicht auf die auf diesem Gebiete herrschende Unklarheit der Begriffsbestimmung muß hier besonders betont werden, daß man hier noch drei Fragen auseinanderhalten muß. Die erste ist die Grundfrage, die in Form einer Alternative gestellt wird: ist jede Pflanzenart unabhängig von allen anderen aufgetreten, oder besteht ein Zusammenhang der Arten in ihrem Auftreten in demselben Sinne wie ein solcher Zusammenhang unter den heute lebenden Individuen einer und derselben Art besteht. Es ist zu bedauern, daß heute noch ernste Forscher diese Alternative mit der Gegenüberstellung von „Schöpfung oder Entwickelung“ charakterisieren. Für die Wissenschaft existiert eine solche Alternative nicht, weil die erste Hälfte einen inhaltsleeren Begriff enthält, den sich kein Mensch wirklich vorstellen kann. Daß dieses Wort auch jetzt noch in den Gehirnen gebildeter Menschen spukt, ist ja einzig und allein darauf zurückzuführen, daß jeder moderne Mensch, der unter den Anhängern einer der monotheistischen Konfessionen

[1]) Diese Bezeichnung ist um die Mitte des XIX. Jahrhunderts von verschiedenen Autoren gebraucht worden.

lebt, in seiner Jugend sich eine zwangsweise Rückversetzung in die Vorstellungswelt einer längst entschwundenen Zeit gefallen lassen muß. Der Begriff der Schöpfung stammt weder aus unserer Erfahrung, noch aus unserem wissenschaftlichen Denken, noch auch aus unserer zeitgenössischen philosophischen Spekulation, sondern allein aus der durch priesterliche Gewaltmittel zur Autorität erhobenen Bibel.

Erst wenn diese erste, die Grundfrage der Genetik in einem ganz bestimmten Sinne beantwortet ist, nämlich im Sinne der Annahme einer schrittweisen Entwickelung der Organismenwelt, dann erst treten die zwei anderen Fragen in den Vordergrund des Interesses. Es sind das die Frage nach den mutmaßlichen Stammbäumen der einzelnen Gruppen des Pflanzenreichs und die Frage nach den bewirkenden Faktoren der unaufhaltsamen Fortentwickelung, die sich in der Geschichte unserer Erde vollzogen hat. Die Beantwortung der Stammbaumfrage, die immer nur sehr lückenhaft bleiben muß, ergibt sich aus den Forschungen über die Verwandtschaft und die zeitliche Aufeinanderfolge der Pflanzenformen. Die Beantwortung der Frage nach den Faktoren der Entwickelung setzt ausgedehnte Studien an den heute lebenden Pflanzen voraus, Studien, aus denen sich ergeben sollte, wie die Pflanzen der Gegenwart ihre Gestalt, ihre Lebensvorgänge und Anpassungen zu ändern vermögen, wenn sie unter abgeänderte Lebensbedingungen versetzt werden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß ich es hier mit sieben nebeneinander bestehenden verschiedenen Forschungsgebieten der Botanik zu tun habe, die ich mit zum Teil schon gebräuchlichen, zum Teil neuen Namen belege. Ich unterscheide also als die sieben logisch koordinierten Gebiete der Botanik: Die Systemkunde, die Morphologie, die Physiologie, die Oekologie, die Chorologie, die Chronologie und die Genetik. Es muß aber betont werden, daß diese sieben Gebiete sich nicht immer durch die Objekte voneinander unterscheiden, sondern manchmal nur durch die Fragestellung. Die sonderbaren Flugvorrichtungen an den Sporen des Schachtelhalms können einmal morphologisch betrachtet werden, wobei sich herausstellt, daß sie ihrer Entwickelungsweise nach der äußeren Haut der Sporen anderer Gefäßkryptogamen entsprechen. Dann können dieselben Elateren auf die Physiologie untersucht werden, wobei besonders ihre hohe Hygroskopizität und die durch dieselbe bedingten Krümmungsbewegungen zum Gegenstande der Forschung gemacht werden. Dann aber müssen dieselben Objekte in ökologischer Beziehung erforscht werden, d. h. es muß die Frage erörtert werden, inwiefern diese besondere Beschaffenheit, der äußeren Haut zur Erhaltung des Lebens der Pflanze beiträgt. Hier kommt nicht nur die Verbreitung durch den Wind in Betracht, denn dieselbe würde durch die Kleinheit der Sporen allein bewirkt werden. Es muß noch die weitere Tatsache herangezogen werden, daß die aus den Sporen auswachsenden Vorkeime getrenntgeschlechtlich sind. Da die Sporen mit Hilfe ihrer eingekrümmten Elateren sich zu Gruppen verketten, so trägt dies zum Auskeimen mehrerer Sporen am gleichen Ort bei und dadurch ist die Befruchtung der weiblichen Organe des Vorkeims begünstigt. Ein und dasselbe Objekt, ja ein und dieselbe Erscheinung an ihm, wird also, je nachdem wir sie zu der einen oder anderen Erscheinung in Beziehung setzen, bald vom morphologischen, bald vom physiologischen, bald vom ökologischen Standpunkte aus betrachtet.

3. **Die zwei formalen Gesichtspunkte der Forschung.** Bisher war nur von der Einteilung der Botanik nach den materiellen Gesichtspunkten der Forschung die Rede. Es muß aber noch versucht werden dasselbe Gebiet der Wissenschaft mit Rücksicht auf die formal logische Natur der in der Forschung zur Anwendung gelangenden Denkformen einzuteilen. Nachdem sich die in früherer Zeit vorgeschlagenen Einteilungen in vergleichende und experimentelle, in synthetische und analytische usw. nicht bewährt haben, läßt sich vielleicht die Frage in folgender Weise beantworten. Die Wissenschaft sucht die Erscheinungen zueinander in Beziehung zu setzen. Aber die Art und Weise wie sich die Erscheinungen der Organismenwelt zueinander in Beziehung setzen lassen ist eine zweifache: entweder es werden zwei oder mehrere Objekte auf ihre gemeinsamen Merkmale geprüft und unter gemeinsame Sammelbegriffe untergeordnet. Oder es wird eine Erscheinung in eine kausale oder teleologische Beziehung zu einer anderen gebracht. Ein Beispiel soll uns den Unterschied klar machen. Die braunen klebrigen Knospenschuppen der Roßkastanie werden als umgebildete Blätter betrachtet. Die Beziehung, die zwischen den Knospenschuppen und den eigentlichen Laubblättern festgestellt wird, ist begrifflicher Natur: beide auf den ersten Blick so abweichende Objekte besitzen eine Anzahl gemeinsamer Merkmale, so ihre Stellung am Zweig, die Art und Weise, wie sie sich aus der ersten Anlage entwickeln. Ja bei manchen Arten der Roßkastanie gibt es an den austreibenden Zweigen Anhänge, die weder als Laubblätter noch als Knospenschuppen bezeichnet werden können, weil sie in

ihrer Gliederung und Gestalt eine fast lückenlose Reihe von Uebergängen zwischen diesen zwei extremen Formen von Anhängen zeigen. Andererseits läßt sich aber auch eine Beziehung zwischen der besonderen Gestalt und Beschaffenheit dieser Arten von Anhängen und den Bedingungen, unter denen sie entstehen und ihre Verrichtung vollziehen, konstatieren. Die Knospenschuppe ist die Blattform, die bei der periodischen Einstellung des Sprossenwachstums die zarten Teile mit einer schützenden Hülle umgibt und für diese ihre Funktion ganz vorzüglich ausgerüstet ist: die derbe lederige Beschaffenheit, die Ausscheidung von klebrigen Stoffen an der Oberfläche usw. Daß das grüne Laubblatt mit seiner großen Blattspreite, seinem langen Stiel usw. für seine besondere Verrichtung der Ernährung ebenso vorzüglich ausgestattet ist, braucht nicht erst erörtert zu werden. Wenn wir in dieser Weise den Zusammenhang zwischen der Natur eines Objektes (einer Blattform) und den besonderen Bedingungen ihrer Entwickelung an der Pflanze und ihres Funktionierens darlegen, so ist die hier besprochene Beziehung keine begriffliche, sondern eine funktionelle, oder reale. Sie läßt sich auf die Form bringen: wenn A so ist, dann ist B so, ist aber A anders, so ist auch B anders usw. Diese beiden grundverschiedenen Arten der Beziehungen, die wir unter den Erscheinungen konstatieren, stellen tatsächlich die beiden Denkarten dar, die in der Erforschung der Pflanzenwelt zur Anwendung gelangen. Der Unterschied ist scharf genug, um darauf eine leicht durchführbare und einwandsfreie Einteilung zu begründen. Ich möchte also eine Erforschung begrifflicher Beziehungen und eine Erforschung realer Beziehungen der Lebewesen unterscheiden und bezeichne die erstere als Biotaxie, die letztere als Biophysik (in Anwendung auf die Pflanzenwelt müßte man sagen: Phytotaxie und Phytophysik).

4. **Allgemeine und spezielle Botanik als Methoden des Lehrens.** Ich habe im vorstehenden nur die logische Einteilung der Botanik vom Standpunkte der Forschung entwickelt. Es gibt aber neben der Forschung noch eine botanische Lehre, eine geordnete Uebermittelung der jeweilen erzielten Erkenntnisse von der Pflanzenwelt an die heranwachsenden Generationen der Forscher und Lehrer. Jeder, der diese Aufgabe zu erfüllen hat, sieht sich genötigt ein System der Botanik auszuarbeiten oder zu akzeptieren. Da ist es naheliegend zunächst die Einteilung des botanischen Lehrstoffes nach dem Inhalt und die Einteilung desselben nach der Lehrmethode zu unterscheiden. Nach dem Inhalte eingeteilt, ergibt sich nichts anderes als die oben erörterten sieben Abschnitte. Sofern es sich um die Einteilung nach den materiellen Gesichtspunkten handelt, kann zwischen dem Forschen und dem Lehren kein Unterschied gemacht werden. Es würde also als Teile des botanischen Lehrsystems eine botanische Systemkunde, eine Pflanzenmorphologie, eine Pflanzenphysiologie, eine Pflanzenökologie, eine Pflanzengeographie, eine Chronologie der Pflanzenwelt und eine Genetik der Pflanzenwelt geben. Die Einteilung des botanischen Lehrstoffes nach der Lehrmethode kann aber nicht mit derjenigen nach der Forschungsmethode zusammenfallen. Wenn man auch im botanischen Unterricht auf die Forschungsmethoden hinzuweisen hat, so kann doch der Unterricht unmöglich nach denselben gruppiert und eingeteilt werden. Man kann die Erscheinungen der Pflanzenwelt biotaktisch oder biophysikalisch erforschen, aber man kann die Botanik nicht biotaktisch und biophysikalisch lehren. Es gibt eine Einteilung, die hier zutreffend erscheint, nur sind leider die betreffenden Bezeichnungen für logisch ganz verschiedene Dinge gebraucht worden. Ich will aber doch lieber keine neuen einführen, sondern schlage vor die Ausdrücke „allgemeine“ und „spezielle“ Botanik in dem Sinne aufzufassen, daß spezielle Botanik die Darlegung der obigen sieben Gesichtspunkte mit Rücksicht auf eine ganz bestimmte Pflanzenart oder eine bestimmt umschriebene Gruppe von Arten heißen soll, während „allgemeine Botanik“ die Darlegung der sieben Gesichtspunkte in bezug auf die ganze Pflanzenwelt mit Anführung einzelner Beispiele aus den verschiedensten Gruppen des Pflanzenreichs heißen soll. Demnach wären allgemeine und spezielle Botanik nicht besondere Forschungsgebiete innerhalb des gesamten Gebietes der Botanik, sondern eben nur zwei Arten der geordneten Darstellung der gleichen Materie — der Ergebnisse der Forschung. Bei der Art der Darstellung, die ich als spezielle Botanik bezeichne, knüpft sich die Mitteilung der Tatsachen, Gesetze, der Hypothesen und Theorien an die Betrachtung desjenigen Objektes, also derjenigen Pflanzenart oder Gattung, bei deren wissenschaftlicher Untersuchung eben diese Tatsachen und Gesetze festgestellt, und diese Hypothesen und Theorien zur Erklärung irgendwelcher Erscheinungen herangezogen worden sind. Hat man eine größere Anzahl von Pflanzen in dieser Weise behandelt, so ist erst der Boden für eine ersprießliche Behandlung der „allgemeinen Botanik“ vorbereitet. Denn bei dieser letzteren ist die Fragestellung eben eine andere. Da heißt es nicht: wie

fügt sich diese Pflanze dem System der Pflanzenwelt ein? Sondern: nach welchen Prinzipien werden die Pflanzen in ein System gebracht? Die Beantwortung der so gestellten Frage stellt eine Betrachtung über Geschichte und Logik des Systems dar, mit Hervorhebung von besonders eklatanten Beispielen für das eine oder das andere Verfahren des Klassifizierens, für die Vorteile und Nachteile der einen oder der anderen Art der Gruppierung im System. Bei der allgemeinen Morphologie ist die Fragestellung analog: welche Gesetze beherrschen die Gestaltung im Pflanzenreich? Da werden wiederum einzelne Pflanzenarten nur insofern zitiert, als sie geeignete Beispiele für das eine oder das andere Verhalten bezüglich der Gestalt darstellen. Die eine wird bei der Behandlung des zellulären Baues als Beispiel nichtzellulärer Pflanzen anzuführen sein, die andere bei der Besprechung der Grundglieder als Beispiel einer mehr oder weniger weitgehenden Abwandlung der Grundformen, eine andere wieder als ein Beispiel für die formative Wirkung äußerer Einflüsse (etwa Hervorrufung von Primärblättern durch Verdunkelung eines Teils, der sonst nur Folgeblätter erzeugen würde, d. h. Blätter, die für die ausgebildete, nicht für die jugendliche Pflanze charakteristisch sind) usw. usw. In analoger Weise lauten die Fragen für die anderen Teile der allgemeinen Botanik: welche Lebensvorgänge spielen sich in den Pflanzen ab? (allgem. Physiologie). Welche Anpassungen kommen bei den Pflanzen vor? (allgem. Oekologie). Welchen Gesetzen unterliegt die Verteilung der Pflanzen im Raume? (allgem. Chorologie, Pflanzengeographie). Wie gestaltet sich die Aufeinanderfolge der verwandten Pflanzenformen in der geologischen Vorzeit? (allgem. Chronologie-Paläontologie z. T.). Was wissen wir von der Entwickelung der Pflanzenwelt? (allgem. Genetik). Das Ergebnis der vorstehenden Betrachtungen läßt sich in folgender Weise tabellarisch zusammenfassen:

Die Botanik zerfällt

- Für die Forschung:
  - Nach der Methode in
    - Phytotaxie
    - Phytophysik
  - Nach dem Inhalt in
- Für die Lehre:
  - Nach dem Inhalt in
  - Nach der Methode in
    - spezielle
    - allgemeine

(Nach dem Inhalt, für Forschung und Lehre, in:)

1. Systematik,
2. Morphologie,
3. Physiologie,
4. Oekologie,
5. Chorologie,
6. Chronologie
7. Genetik.

5. **Abweichungen dieses Systems vom herrschenden.** Das hier entwickelte System der Botanik ist, wenigstens in dieser konsequenten Durchführung neu. Es ist nach meiner Ueberzeugung der richtigste Ausdruck für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft. Damit ist aber nicht gesagt, daß es sich mit der herrschenden, von der großen Mehrzahl der Botaniker akzeptierten Anschauung und Einteilung deckt. Im Gegenteil, manches von dem, was hier zur Begründung des obigen Systems ausgeführt wurde, steht in einem gewissen Gegensatze zu den unter den Botanikern kursierenden Begriffen.

Wenn ich versuchen will das herrschende System darzulegen, so stoße ich auf die Schwierigkeit, daß es kein modernes Werk gibt, in dem das System der botanischen Wissenschaft in ihrem ganzen Umfange unter logischen Gesichtspunkten entwickelt und begründet worden wäre. Selbst in einem Nachschlagewerk wie das Schneidersche „Handwörterbuch der Botanik“ sucht man vergebens nach Stichworten wie „Botanik“, „System der Botanik“, „allgemeine Botanik“, „Spezielle Botanik“, oder etwa „Einteilung der Botanik“ usw. So bleibt uns nichts anderes übrig als die Einleitungen zu den Lehrbüchern der Botanik, in denen gewöhnlich der Umfang der ganzen Wissenschaft kurz angedeutet zu werden pflegt.

Danach scheint es, daß die Mehrzahl der Botaniker zunächst die ganze Botanik in „allgemeine“ und „spezielle“ einteilt, wobei letztere sehr häufig auch als „Systematische Botanik“, oder „Systematik“ bezeichnet wird. Die allgemeine wird gewöhnlich noch in Morphologie und Physiologie geteilt. Daneben pflegen als besondere Disziplinen aufgeführt zu werden: die Pflanzengeographie, die Pflanzenpaläontologie, die Pflanzenbiologie. Letztere wird von Wiesner definiert als „die Lehre von der Lebensweise, Erblichkeit, Veränderlichkeit, Anpassung und natürlichen Verbreitung“ der Pflanzen. Andere Autoren behalten den Ausdruck „Biologie“ nur für

die Gesamtwissenschaft von den Lebewesen und gebrauchen für die Lehre von der Anpassung und dem Lebenslauf der Pflanze den Terminus „Oekologie", der von Haeckel 1866 eingeführt wurde (s. z. B. Kirchner, Loew und Schröter „Lebensgeschichte der Blütenpflanzen Mitteleuropas, oder spezielle Oekologie der Blütenpflanzen Mitteleuropas", Stuttgart). Lange Zeit war es üblich unter „Blütenbiologie" die Erforschung der Anpassungen der Blüten an das bestäubende Agens zu bezeichnen (z. B. „Handbuch der Blütenbiologie" von Knuth und mehrere Werke von Loew, Kirchner u. a.). Heute sprechen manche von „Blütenökologie", die meisten behalten den Ausdruck Blütenbiologie bei. Die Zahl der koordinierten Gesichtspunkte, die von den Autoren anerkannt werden, ist nicht nur bei den einzelnen Autoren verschieden, sondern schwankt auch in demselben Lehrbuch von einer Auflage zur anderen. So wurden in den ersten neun Auflagen (1895 bis 1909) des bekannten „Lehrbuchs der Botanik" von Strasburger, Noll, Schenk und Karsten nur die Morphologie und die Physiologie als gesonderte Teile der Botanik aufgeführt. In der zehnten Auflage kam die Oekologie hinzu, in der elften (1911) noch die Pflanzengeographie und die Pflanzenpaläontologie.

Zur Beurteilung der Differenzpunkte muß man sich zunächst klar machen, welche Anforderungen an ein logisches System der Botanik gestellt werden müssen. Ein solches System muß das gesamte Gebiet der Botanik vollständig umfassen und dabei soviele Untergebiete oder „besondere Teile" aufstellen als notwendig und hinreichend ist. Dies ist aber wiederum nur dann möglich, wenn man die Kriterien, die der Einteilung zugrunde gelegt werden, klar zum Ausdruck bringt und technische Kriterien nicht mit logischen verwechselt.

Diesen Anforderungen entspricht das von mir oben entwickelte System. Es hält die formal-logischen Kriterien auf der einen und die materiellen Gesichtspunkte der Forschung auf der anderen Seite streng auseinander. Es läßt sich nachweisen, daß die sieben materiellen Gesichtspunkte notwendig und hinreichend sind, indem keiner von ihnen einem anderen subordiniert ist, sondern alle logisch gleichwertig, koordiniert sind. In anderen Systemen wird z. B. die Stammesgeschichte und die Verteilung der Organismen in der Zeit, ebenso wie die Klassifikation unter der „Morphologie" aufgeführt also der Wissenschaft von der Gestalt untergeordnet (vgl. den Artikel „Biologie").

Da ich logische und technische Einteilungen auseinanderhalte, so kann ich die Berechtigung mancher „Disziplinen" neben diesem logischen System anerkennen, sofern die Absonderung solcher „Disziplinen" eben nur auf den technischen Umständen der Arbeitsteilung beruht und keinen Anspruch auf logisch korrekte Definition erhebt. So muß man z. B. die Sonderung von reiner und angewandter Botanik anerkennen, da hier jede Verwechselung mit logischen Kriterien ausgeschlossen ist. Ebenso muß die Existenz solcher Disziplinen anerkannt werden, die es mit einem bestimmt umschriebenen Teil der Pflanzenwelt zu tun haben. So die Algologie, Mykologie, Lichenologie, u. a. m. Alle oben angestellten Betrachtungen über das logische System sind natürlich auch auf diese Teilgebiete anwendbar. Da in der Pathologie Abweichungen der Gestalt, der Lebensvorgänge und der Anpassungen zur Beobachtung gelangen, so vermag ich in der „Pflanzenpathologie" keinen logisch definierten Zweig der Botanik zu erblicken sondern nur einen praktisch bedingten. Die häufig als „Disziplinen" bezeichneten Gebiete wie Cytologie, Histologie kann ich aus logischen Gründen nicht als „Teile der Morphologie" betrachten, wie dies meist geschieht. Denn Zellen und Gewebe sind aus dem Verbande künstlich herausgegriffene Einheiten, die nicht nur auf ihre Gestalt, sondern auch auf ihre Lebensvorgänge, ihre Anpassungen und Abstammung hin erforscht werden können.

6. Die Unzulänglichkeit des herrschenden Systems und seine historischen Wurzeln. Das herrschende System der Botanik, das den Anspruch erhebt logisch begründet zu sein, erfüllt keine einzige von den oben formulierten Bedingungen. Ganz heterogene Kriterien (logische und technische) sind hier bunt miteinander gemischt. Es ist nicht einzusehen, ob es sich um die Bedürfnisse der Forschung oder um diejenigen der Lehre handelt. Es ist nicht einzusehen, wie sich die beiden Einteilungen in „Morphologie und Physiologie" und in „allgemeine und spezielle" zueinander verhalten bezüglich ihrer Koordination oder Subordination. Es ist nicht hervorgehoben, wo die Methode der Forschung oder Lehre und wo der materielle Inhalt derselben eine solche Abgrenzung erfordert. Wenn wir uns die Herrschaft dieses unzulänglichen Systems erklären wollen, so müssen wir uns der Geschichte zuwenden. Die Begriffe haben ja auch ihre Entwickelung, ihre Geschichte. Sie altern und verlieren die Fähigkeit das zu leisten, was von ihnen verlangt wird, nämlich als symbolische Zeichen für die Gedankenwelt der gegenwärtigen Wissenschaft zu dienen. Während aber die konkreteren Begriffe

in dem Fortschritt der Spezialforschung selbst gleichsam automatisch ihre Korrektur erfahren, indem jeder Forscher bestrebt ist, die auf seinem engen Spezialgebiet gebrauchten Begriffe mit dem jeweiligen Stande des Wissens in Einklang zu bringen, so ist es bei den umfassenderen abstrakten Begriffen anders. Hier ist eine historisch-kritische Vorarbeit unerläßlich um zu zeigen, daß ein überlieferter Begriff den gegenwärtigen Anforderungen nicht mehr entspricht. Das ist im Laufe der Entwickelung der Botanik mehrmals geschehen.

Das heute noch herrschende System stellt auch das Produkt einer solchen Revision dar; es geht auf die methodologischen Bestrebungen M. Schleidens und E. Haeckels zurück. Der eine suchte der entwickelungsgeschichtlichen Forschungsweise Eingang in die Wissenschaft zu verschaffen und den Auswüchsen der Naturphilosophie und des Vitalismus entgegenzutreten. Der andere wollte die gesamte Biologie mit dem Geiste der neubegründeten Entwickelungslehre durchtränken und sie dadurch zu neuem Leben erwecken. Da der tatsächliche Stand der damaligen Wissenschaft hinter dem angestrebten Ideal weit zurückstand, so konnten sie die Kriterien für ihre logischen Systeme nicht der Wirklichkeit ablauschen, sondern mußten sich dabei auf bestimmte metaphysische Grundsätze verlassen. So legte Haeckel seinem System den Satz zugrunde: „wir erkennen die Natur als ein System bewegender Kräfte, die der Materie inhärieren". Die Resultante aller im gegebenen Moment vor sich gehenden Bewegungen, war, auf das Organische übertragen, die Funktion. Das Ergebnis aller früher stattgehabten Bewegungen lag gleichsam im erstarrten Zustande in der Form. So wurden die Form und die Funktion die beiden Grundpfeiler des Systems der Biologie. Ihnen mußte sich alles unterordnen, was die Biologen trieben oder was ihnen zu treiben empfohlen ward. Aus der Kombination dieser Zweiteilung in Morphologie und Physiologie mit einigen recht unklaren Schleidenschen Bestimmungen bezüglich allgemeiner und spezieller Botanik bildete sich die gegenwärtig in den Lehrbüchern noch zugrunde gelegte Einteilung in allgemeine und spezielle und in Morphologie und Physiologie.

Zur Zeit ihrer Aufstellung bedeuteten jene Ansichten einen Fortschritt für die Wissenschaft. Heute aber sieht jeder ein, daß wir uns unmöglich an jene philosophischen Grundsätze binden können. Sachlich ist es möglich in der Botanik die größten Umwälzungen hervorzubringen ohne eine Bestätigung oder Widerlegung des Satzes zu bewirken, daß wir die Natur als System bewegender Kräfte erkennen. Und methodologisch ist es klar, daß jene Begriffe der Kraft, der Materie sehr abgeleitete Begriffe sind, und daß ein System, das doch wesentlich aus Definitionen besteht, es vermeiden muß, irgendwelche metaphysische Aussagen zugrunde zu legen. Wer also die Schwäche jener philosophischen Grundlage durchschaut hat, für den können auch die darauf aufgebauten Schlüsse nicht bindend sein, wonach alles, was die Biologie sucht, sich unter die zwei Kategorien der Form und der Funktion, unter die zwei Oberdisziplinen der Morphologie und der Physiologie unterordnet. Heute geht man nicht von metaphysischen Grundsätzen über Stoff und Kraft aus, sondern von der Tatsache, daß die Probleme der Anpassung, der Verbreitung im Raum, der zeitlichen Aufeinanderfolge, der Entwickelung und der Gliederung des Pflanzenreichs ihren Platz als koordinierte Teile der Botanik verlangen. Die Ueberwindung des unzulänglichen alten Systems ist nur eine Frage der Zeit.

Bei der Aufstellung des hier entwickelten Systems ist nicht bloß von der Forschung, sondern auch von der Lehre die Rede gewesen. Doch ist mit dieser letzteren durchaus nicht die wirkliche Gestaltung des heutigen botanischen Unterrichts etwa auf den Hochschulen gemeint. Die Verteilung und Benennung der botanischen Lehrstühle, die Gruppierung der botanischen Lehrfächer, der Vorlesungen und Kurse, alles das ist eingestandenermaßen nicht auf logische Kriterien begründet, sondern aus der allmählichen Gestaltung des Hochschulbetriebs hervorgegangen. Es ist daher in seinem Grundplan durchaus historisch. Nimmt man dazu die vollständige Lehrfreiheit, die für den Dozenten bestehende Möglichkeit, ja im Interesse der wissenschaftlichen Ausbildung anzuerkennende Wünschbarkeit einer stärkeren Betonung der dem Dozenten als Forscher näher liegenden Kapitel; zieht man den Umstand in Betracht, daß es an den Hochschulen keine vereinheitlichende pädagogische Instanz gibt, die auf eine gleichmässige Berücksichtigung aller Teile eines gewissen Wissensgebietes drängen würde; dann muß es sofort klar werden, daß die Aufstellung eines neuen logischen Systems nicht notwendig mit Forderungen einer durchgehenden Reform des ganzen botanischen Unterrichts verbunden zu sein braucht. Es soll aber andererseits nicht verschwiegen werden, daß im Rahmen des Bestehenden manches geschehen könnte, um berechtigten Forderungen Rechnung zu tragen. Es ist hier nicht der Ort auf solche spezielldidaktische Fragen einzugehen. Aber die

notwendige Vorbedingung des Fortschritts ist die Einsicht, daß die kursierenden Vorstellungen über allgemeine und spezielle Botanik, über die Zweiteilung der Biologie usw. nichts weniger als logisch einwandsfrei begründet sind. Wer den guten Willen hat, sich diese Ansicht anzueignen, wird Mittel und Wege finden um dem Neuen Eingang zu verschaffen ohne das Alte von Grund aus umzustürzen.

Literatur. **S. Tschulok**, *Das System der Biologie in Forschung und Lehre. Eine historisch-kritische Studie. Jena 1910. Hier ist die Literatur ausführlich angeführt. Vgl. aber auch den Artikel „Biologische Wissenschaften" von R. Hesse, wo ein anderes System vorgeschlagen wird.* — *Ferner* **Strasburger, Jost, Schenk und Karsten**, *Lehrbuch der Botanik. 11. Aufl., Jena 1911.* — **K. Giesenhagen**, *Lehrbuch der Botanik. 5. Aufl.* — **Wiesner**, *Elemente der wissenschaftlichen Botanik. 3. Aufl.* — **Warming-Johannsen**, *Lehrbuch der allgemeinen Botanik. Berlin 1909.* — **C. K. Schneider**, *Illustr. Handwörterbuch der Botanik. Leipzig 1905.*

S. Tschulok.

Bouguer

Pierre.

Geboren am 16. Februar 1698 zu Croisic, Niederbretagne; gestorben am 15. August 1758 zu Paris, studierte am Jesuitenkollegium zu Vannes, wurde 1735 bis 1743 gemeinsam mit Condamine zur Meridiangradmessung nach Peru geschickt. 1731 wurde Bouguer in die Pariser Akademie aufgenommen auf Grund seiner Schrift Essai d'optique sur la gradation de la lumière. Die Schädigung seiner Gesundheit durch das ungünstige Klima in Peru, vielleicht auch Aufregungen infolge seiner Streitigkeiten mit Condamine führten 1758 seinen Tod herbei. Seine Arbeiten liegen auf dem Gebiete der Optik; er konstruierte 1760 das erste Photometer. Nach seinem Tode gab sein Freund La Caille Bouguers optisches Hauptwerk unter dem Titel Traité d'optique sur la gradation de la lumière (Paris 1760) heraus.

Literatur. **Montucla**, *Histoire des mathématiques, Paris, an X, 4. vol., t. II et IV.* — **Rosenberger**, *Gesch. d. Phys. II, S. 322, Braunschweig 1884.*

E. Drude.

Boussingault

Jean Baptiste.

Naturforscher. Geboren am 2. Februar 1802 in Paris, hörte bereits in jungen Jahren die Vorlesungen von Thenard, Biot, Gay-Lussac, Arago und Cuvier und besuchte 1821 die Bergbauschule zu St. Etienne zu chemischen und geologischen Studien. Kaum 20 Jahre alt wurde er als Professor an die Bergbauschule in Bogotá (Columbien) berufen. Dort begleitete er, durch die politischen Verhältnisse Südamerikas veranlaßt, als Oberst den General Bolivar auf dessen Feldzuge. Hierbei und später als Bergingenieur in Columbien sammelte er viele Beobachtungen über die Pflanzenkultur in den Tropen, deren Vegetationsverhältnisse überhaupt, über die Zusammensetzung der Gewässer, die Exhalationen der Vulkane und die geologischen und meteorologischen Erscheinungen. Er besuchte auch Peru und Bolivien, namentlich die dortigen Cordilleren, deren Gipfel er wiederholt bestieg. Nach zehnjährigem Aufenthalt kehrte er nach Europa zurück, wurde 1835 Professor an der Faculté des sciences in Lyon, und 1837 nach Paris berufen. 1839 erfolgte seine Aufnahme in die Akademie der Wissenschaften und 1845 seine Ernennung zum Professor der Landwirtschaft am Conservatoire des arts et métiers, als welcher er bis zu seinem Tode am 11. Mai 1887 wirkte. Seine wissenschaftliche Tätigkeit war seit seiner Rückkehr aus Südamerika vor allem der Landwirtschaft zugewendet, die er erst, wie Liebig in Deutschland, zu einer Wissenschaft erhob und die er in der von ihm als erste ihrer Art auf seinem Gut Bechelbronn begründeten agrikulturchemischen Versuchsstation ausübte. Seine dort entstandenen chemisch-physiologischen Untersuchungen verfolgen zum erstenmal den Gedanken des Kreislaufs der organischen Substanz in der Natur, den er (z. T. anfangs mit Dumas) in zahlreichen grundlegenden Arbeiten ausbaute. Diese betreffen u. a. die Mitwirkung des Wassers bei der Kohlensäureassimilation der Pflanzen und die Rolle des Lichtes und des Sauerstoffs hierbei, wobei er den Gaswechsel quantitativ verfolgte, und zu Anschauungen gelangte, die unsere heutigen im wesentlichen begründeten. Auf Grund genauer Gewichtsbestimmungen entschied er ferner in Verfolg der Untersuchungen Th. de Saussures die Frage der Assimilation des Luftstickstoffs durch Pflanzen im negativen Sinne, und erörterte eingehend die Verbreitung und Entstehung des „assimilierbaren" Stickstoffes (N-Verbindungen) in der Natur und ihre Aufnahme durch die Pflanze, sowie die Zusammensetzung der Atmosphäre überhaupt. Seine für die Pflanzenphysiologie wie namentlich für die Agrikulturchemie grundlegenden (unter ihnen auch noch in das Gebiet der Ernährungsphysiologie der Tiere übergreifende) Arbeiten, erschienen in den Comptes rendus der Pariser Akademie der Wissenschaften, in seiner Economie rurale (1843), seinen Mémoires de Chimie agricole et Physiologie (1854), und namentlich seiner Agronomie, Chimie agricole et Physiologie, die bis zu seinem Tode 7 Bände umfaßte.

Literatur. **Pringsheim** *in Ber. d. Deutsch. Botan. Gesellsch. V, 1887, S. 9.*

W. Ruhland.

Boyle

Robert.

Geboren am 25. Januar 1627 in Lismore in Irland als Sohn des Grafen Richard von Cork; gestorben am 30. Dezember 1691 in London. Er wurde in Eton und im Elternhaus erzogen; zu

seiner Ausbildung unternahm er Reisen durch Frankreich, die Schweiz und Italien, lebte dann auf seinen Gütern und widmete sich Studien religiösen und philosophischen Inhalts. 1654 ging Boyle nach Oxford und wandte sein Interesse nunmehr der Chemie und Physik zu, trat der neugegründeten Gesellschaft der Wissenschaften bei und folgte dieser 1668 nach London. Boyle stellte Versuche über die Elektrizität der Luft an und entdeckte als Erster den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen der Gase (Boylesches Gesetz, vgl. auch die Artikel „Mariotte“ und „Gasbewegungen“). Er suchte die chemische Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu ermitteln und entdeckte die Gewichtszunahme bei der Oxydation der Metalle. Die Guerikeschen Luftpumpenversuche wurden von ihm fortgesetzt.

Literatur. ***Thomas Birch's*** *Ausgabe von Boyles Werken, 2. Aufl., 1772.* — ***Barnet,*** *Funeral Sermon.*

E. Drude.

Brachiopoda.

1. Morphologie. a) Allgemeine Form und Schale. b) Der Weichkörper: α) Allgemeines und äußere Morphologie. β) Der innere Bau. 2. Entwickelungsgeschichte. 3. Systematik. 4. Verwandtschaftliche Beziehungen. 5. Biologie. 6. Geographische Verbreitung.

1. Morphologie. 1a) Allgemeine Form und Schale. Die Brachiopoden haben durch den Besitz einer zweiklappigen Schale eine allgemeine äußere Aehnlichkeit mit Muscheln. Aber die beiden Schalenklappen gehören nicht, wie bei diesen, der rechten und linken Seite, sondern der Rücken- und Bauchseite an und werden auch nicht durch ein Schloßband, wie bei den Muscheln allgemein, zusammengehalten. Nach feinerem Bau der Schalen und durch die Organisation des Weichkörpers sind die Brachiopoden von den Muscheln weit verschieden. Im allgemeinen sind sie kleine Tiere. Bei den größten lebenden Formen (Magellania venosa Sol.) beträgt die Länge 80 mm, die Breite 70 mm, die Dicke 50 mm. Fossile Arten werden wesentlich größer (Productus giganteus Martin bis 300 mm breit).

Nur selten sind die beiden Schalenklappen einander fast vollkommen gleich. Meist ist die Bauchschale die größere und auch im Bau von der Rückenschale recht verschieden. Die äußere Oberfläche der Schalen wird all-

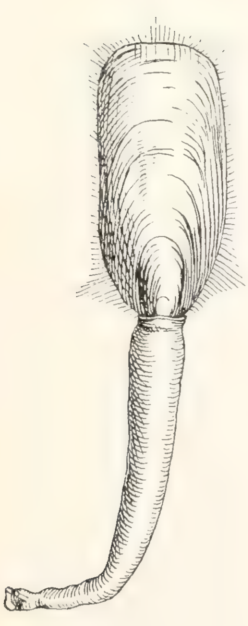


Fig. 1 A.

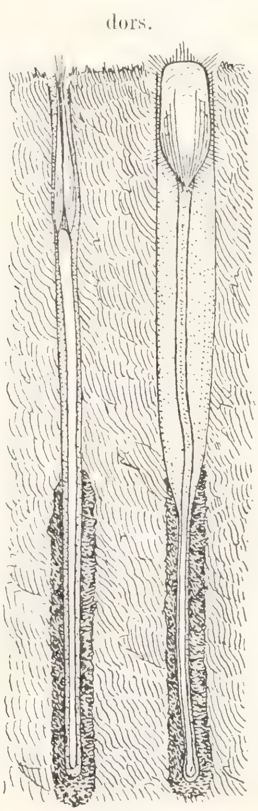


Fig. 1 B.

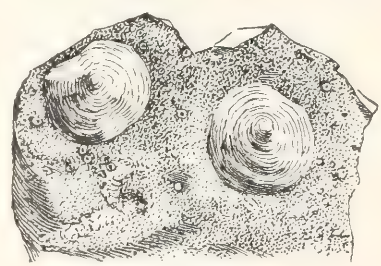


Fig. 2.



Fig. 4.

Figurenerklärungen siehe nächste Seite.

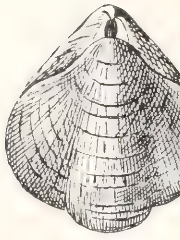


Fig. 3 A.

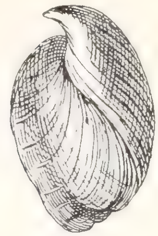


Fig. 3 B.

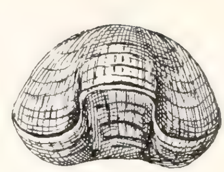


Fig. 3 C.

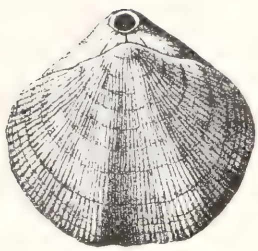


Fig. 5 A.

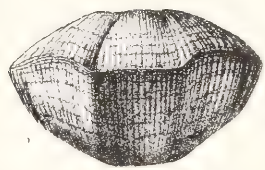


Fig. 5 B.

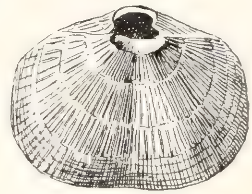


Fig. 6.



Fig. 7.

Figur 1 bis 7 Typen von lebenden Brachiopoden.

Fig. 1. Lingula anatina Brug. A ein Exemplar mit zusammengezogenem Stiel. Von der Ventralseite. Nach Blochmann 1898. B Zwei Exemplare in ihren Sandröhren. Nach François.

Fig. 2. Crania anomala O. F. Müll. 2 Exemplare auf einem Stein. (Orig.)

Fig. 3. Hemithyris (Rhynchonella) psittacea (Chemn.). A von der Dorsalseite; B von links; C von vorne. Nach Davidson 1886 bis 1888.

Fig. 4. Terebratulina septentrionalis Couth. Gruppe auf einem Stein. (Orig.)

Fig. 5. Terebratella cruenta Dillw. A von der Dorsalseite; B von vorne. Nach Davidson 1886 bis 1888.

Fig. 6. Mühlfeldtia truncata (L.) von der Dorsalseite. Nach Fischer und Oehlert 1891.

Fig. 7. Chlidonophora Chuni Blochm.

gemein durch ein feines organisches (chitiniges) Häutchen, das Periostracum überzogen, das an dem Mantelrande seinen Ursprung nimmt. Im übrigen zeigt der Schalenbau Verschiedenheiten. Bei Discina setzt sich die Schale aus zahlreichen schief zur Oberfläche stehenden Chitinlamellen, die eine nicht unbeträchtliche Menge von Calciumphosphat enthalten, zusammen. Bei den Linguliden besteht die Schale aus wechselnden Lagen von Chitin und Calciumphosphat mit etwas Calciumkarbonat, bei Crania aus Schichten von Calciumkarbonat.

Die Schale der Testicardines ist demgegenüber ziemlich einförmig gebaut. Unter dem Periostracum findet sich eine dünne feinlamelläre Lage von Calciumkarbonat fast ohne organische Beimengung. Darunter folgt die Hauptlage aus schief zur Oberfläche stehenden Kalkprismen, die reichlicher organische Substanz enthalten.

Die Enden der Prismen lassen auf der Schaleninnenseite in der Regel ein einem Schuppenpanzer ähnliches Bild erscheinen (Fig. 8).

In den meisten Fällen wird die Schale von zahlreichen feinen Röhrchen, den Schalentuben durchbohrt. Sie fehlen z. B. bei Rhynchonella. Bei Discina und Lingula sind diese Röhrchen von größter

Feinheit, den Zahnbeinröhrchen vergleichbar, und von Fortsätzen der Mantelepithelzellen durchzogen. Bei Crania und manchen Testicardinen sind die Kanälchen nach der äußeren Oberfläche zu mehr oder weniger verzweigt, bei der ersten Gattung mit nach außen zu sich verfeinernden, bei allen Testicardinen aber mit kolbig verdickten Enden.

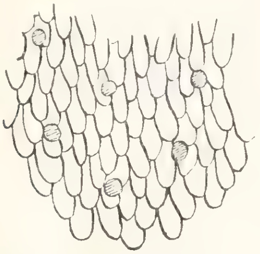


Fig. 8. Waldheimia (Dallina) septigera Lov. Schalenmosaik $\frac{175}{1}$.

Sie enthalten Gruppen von lang ausgezogenen Epithelzellen. In allen Fällen werden die Schalentuben außen von dem Periostracum verschlossen.

Während bei Linguliden beide Schalenklappen einander fast gleich sind, ist bei Disciniden und Craniiden die Dorsalschale napfartig, die Ventralschale flach und bei den ersteren von einem Schlitz oder Loch für den Stiel durchsetzt.

Bei den Testicardinen ist die Ventralschale in der Regel die größere und am Hinterende in einen mehr oder weniger ansehnlichen schnabelartigen Fortsatz, der ein Loch für den Durchtritt des Stieles trägt, ausgezogen. Für die sehr weitgehende Ungleichheit beider Schalen bei den Coralliopsidae und Lyttoniidae siehe den paläontologischen Teil.

Die Ventralschale trägt an ihrem Rande jederseits vor dem Schnabel einen zahnartigen Fortsatz, der in eine entsprechende Grube am Rande der Dorsalschale eingreift. Durch diese Einrichtung kommt ein die Schalen verbindendes und ihre Bewegung bestimmendes Scharnier (Schloß) zustande. Die Anordnung der Zähne und Zahngruben bedingt, daß meist nur ein wenig weites Klaffen der Schalen möglich ist.

Bei Lacazella (Thecidium) allerdings kann sich die Dorsalschale rechtwinklig zur Ventralschale stellen. Die Linie, in welcher beide Schalenklappen sich berühren, heißt Kommissur. Der Abschnitt zwischen den beiden Zahngruben heißt Schloßrand, die gegenüberliegende Strecke: Stirnrand, die zwischen Schloß- und Stirnrand liegenden Strecken: Seitenränder. Am Schloßrand und an den entsprechenden Abschnitten der Ventralschale finden sich — häufiger bei fossilen als bei rezenten Formen durch abweichende Oberflächenstruktur ausgezeichnete und durch scharfe Ränder von der übrigen Schalenoberfläche abgesetzte Flächen, sogenannte Areae (Fig. 6).

Im einfachsten Falle wird die Oeffnung für den Durchtritt des Stieles im Schnabel der Ventralschale nach vorn zu durch den Schloßrand der Dorsalschale begrenzt (Fig. 3 A). Nicht selten aber vergrößern sich zwei rechts und links an der Stielöffnung gelegene Kalkplättchen (Deltidialplatten), so daß sie in der Mitte zusammenstoßen und nun ihrerseits das Stielloch nach vorn zu abgrenzen (Fig. 5 A, 12 B). Auch andere Verhältnisse kommen vor. Es kann auch eine einfache Platte auftreten: Pseudodeltidium (Deltidium der amerikanischen Autoren) u. a. m. (Vgl. dazu den paläontologischen Teil.) Die Dorsalschale trägt häufig in der Mitte des Schloßrandes einen mehr oder weniger ansehnlichen, manchmal sogar sehr bedeutenden (Stringocephalidae) einfachen oder gespaltenen sogenannten Schloßfortsatz (Fig. 12 A bei cc′), an welchem die Muskeln zum Oeffnen der Schale inserieren.

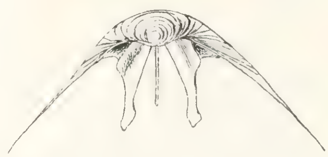


Fig. 9. Rhynchonella (Hemithyris) psittacea Chemn. Armgerüst.

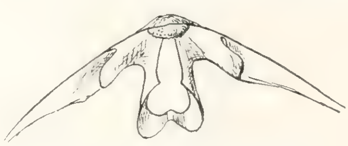


Fig. 10. Liothyrina vitrea Born. Armgerüst.

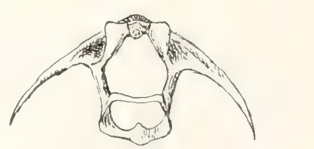


Fig. 11. Terebratulina caput serpentis L. Armgerüst.

Wichtig, besonders in systematischer Hinsicht, ist ein von der Schaleninnenseite ausgehender, die Arme stützender Apparat, das sogenannte Armgerüst, das in mehr oder weniger vollkommener Form den meisten Testicardinen zukommt und in außerordentlich zahlreichen Variationen auftritt, von denen nur wenige erwähnt werden können (Fig. 9—14). Das Armgerüst besteht aus Kalkprismen, wie die Schale, zeigt aber nie Schalentuben.

Im einfachsten Falle (Rhynchonellidae) erscheint das Armgerüst als ein Paar von Fortsätzen (Crura), die vom Schloßrand der Dorsal-

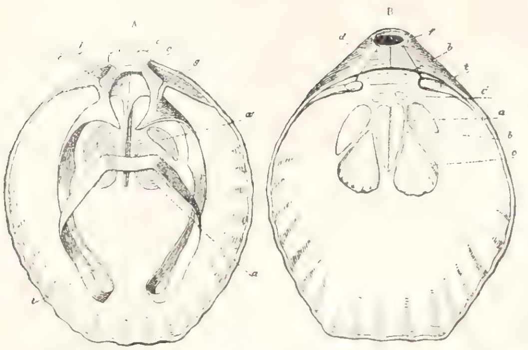


Fig. 12. Magellania flavescens Lamarck. Innenansicht der Dorsalschale (A) und der Ventralschale (B) mit den Muskeleindrücken. Nach Davidson 1886 bis 1888 aus R. Hertwig Lehrbuch d. Zoologie. a in der Ventralschale = Ansatz der Occlusorensehne; a in der Dorsalschale = vordere (glatte) Portion der Occlusoren; a′ = hintere (quergestreifte Portion der Occlusoren; b = Ursprung des Adjustor ventralis; b′b″ = Ursprung des Adjustor dorsalis; c = Ursprung (in der Ventralschale) und Insertion (in der Dorsalschale) des Divaricator; c′ = Dasselbe f. d. Div. accessorius; d = Deltidialplatten, zusammenstoßend und so das Stielloch f vorne vollkommen abschließend (sogenanntes Deltidium sectans); l = Armgerüst; s = Zahngruben; t = Schloßzähne der Ventralschale, in die Zahngruben s eingreifend.

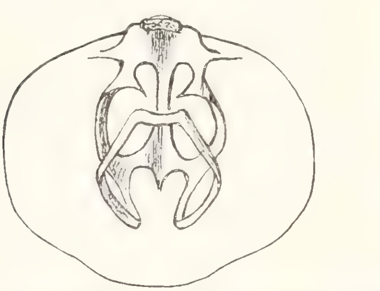


Fig. 13. Terebratella dorsata Gmel. Armgerüst.

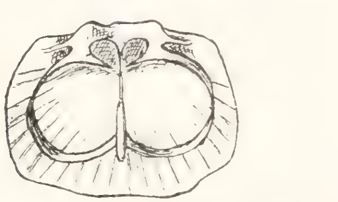


Fig. 14. Argyrotheca (Cistella) neapolitana. Armgerüst. Nach Davidson. 1886 bis 1888.

schale ausgehen und in die Seitenwände des Körpers eingelagert sind. Bei weiterer Entwickelung gewinnen die Crura Beziehungen zum Armapparat. Einige Formen sind in den Figuren 10—14 dargestellt. Für die äußerst zahlreichen Modifikationen besonders auch bei fossilen Arten vgl. den paläontologischen Teil; ferner Hall und Clarke, auch Oehlert in Fischers Manuel.

Die Entwickelung des Armgerüstes verläuft z. T. kompliziert, je nach der Art etwas verschieden. Auch dafür siehe den paläontologischen Teil. In manchen Fällen finden sich Armgerüste ohne Beteiligung der Crura im Anschluß an das Medianseptum.

Von der Innenfläche der Dorsal-, seltener auch der Ventralschale, erheben sich in der Medianebene senkrecht stehende Platten, Septen. Sie bilden sich in den den Darm tragenden Mesenterien und zeigen in der Jugend oder auch dauernd in verschiedener Weise Beziehungen zu dem Armapparat (z. B. Fig. 13).

Das hintere Ende des dorsalen Septums ist öfter durch Kalkplatten mit den Crura verbunden (Schloßplatte) (Fig. 12 A). Unter den Schloßzähnen der Ventralschale können Kalkplatten, sogenannte, Zahnstützen, entwickelt sein u. dgl. m.

Auf der Schaleninnenfläche hinterlassen die zur Bewegung der Schalen dienenden Muskeln mehr oder weniger deutliche Eindrücke. Diese zeigen bei den Testicardinen (Fig. 12) entsprechend der im allgemeinen einförmigen Muskulatur im ganzen dieselbe Anordnung. Bei den Ecardinen mit ihrer reicher differenzierten Muskulatur ergeben sich zahlreiche Verschiedenheiten. Auch die Mantelsinus hinterlassen öfter auf der Schaleninnenfläche deutliche Eindrücke.

Die äußere Oberfläche der Schalen zeigt in der Regel mehr oder weniger deutliche, manchmal sehr ausgesprochene Anwachsstreifen, die ungefähr dem Schalenrande parallel laufen.

Die Ränder dieser Zuwachsstreifen können sich über die Oberfläche erheben und manchmal auch in Dörnchen ausgezogen sein. Im übrigen ist die Schalenoberfläche glatt oder in besonderer Art skulpturiert. Es findet sich eine feine dichotome Radiärstreifung (Rhynchonella (Hemithyris) psittacea) oder die Streifung ist gröber (Terebratulina caput serpentis), oder es kommen ähnlich angeordnete Rippen vor (Fig. 5). Größere rinnenartige Vertiefungen heißen Sinus die mit diesen abwechselnden oder ihnen auf der Gegenschale entsprechenden Wülste heißen Falten (Fig. 3—5). Durch solche Bildungen kann der Verlauf der Kommissuren bedeutend beeinflußt werden. Endlich kommen auf der Schalenoberfläche, häufiger bei fossilen (z. B. Productidae) als bei rezenten Formen mehr oder weniger ansehnliche hohle Stacheln vor. Sie dienten wohl in vielen Fällen zur Verankerung auf losem Sand- oder Schlammgrund.

In der Regel sind die Schalen streng bilateral symmetrisch, doch kommt gelegentlich auch eine unter Umständen bedeutende Asymmetrie vor

(Rhynchonella contorta d'Orb., Uncites gryphus Defr.). Auch zufällige durch die Unterlage bedingte Asymmetrien finden sich (Crania u. a.). Für die auffallenden mit Einschnitten oder Durchbrechungen versehenen Schalen siehe den paläontologischen Teil. Bei der Mehrzahl der Brachiopoden sind die Schalen farblos, weiß, oder schwach gelblich gefärbt. Braun findet sich bei Crania u. a., mehr oder weniger ausgesprochenes Grün bei Lingula- und Discinaarten. Schwarz ist Rhynchonella (Hemithyris) psittacea und nigricans. Mehr oder weniger lebhaft rote, oder weiß und rot gefleckte oder gestreifte Schalen finden sich besonders häufig in der japanischen und neuseeländischen Region. Auch bei fossilen Formen sind noch gelegentlich Reste von Färbung erhalten.

1b) Der Weichkörper. Der abgesehen vom Stiel von der Schale vollkommen umschlossene Weichkörper besteht aus dem Eingeweidesack, den beiden Mantellappen, dem Armapparat und dem Stiel (dieser manchmal fehlend (Crania, Lacazella u. a.).

Der Eingeweidesack nimmt etwa das hintere Drittel bis die Hälfte des von den Schalen umschlossenen Hohlraumes ein. Im übrigen wird die Innenfläche der Schalen von den Mantellappen bekleidet. So kommt eine vor dem Eingeweidesack gelegene große Mantelhöhle zustande, die fast stets zum größten Teil durch den meist ansehnlichen Armapparat ausgefüllt wird. Der Stiel, manchmal sehr lang (Lingula, Chlidonophora chuni) tritt am Hinterende zwischen beiden Schalenklappen, oder durch die Ventralschale allein aus (Disciniden, Testicardinen).

Die ganze äußere Oberfläche des Weichkörpers wird überzogen von einem einschichtigen je nach den verschiedenen Stellen durch Wimpern und Drüsenzellen, auch Cuticularbildungen mannigfaltig modifiziertes Epithel. Die Leibeshöhle (Cölom) wird ausgekleidet von einem vielfach wimpernden Plattenepithel. Zwischen diesen beiden Epithellamellen liegt eine im allgemeinen dünne, an manchen Stellen (Armapparat und Stiel) aber auch mächtige Lage von Bindegewebe (Stützlamelle) von nicht unbedeutender Widerstandsfähigkeit und manchmal knorpelartiger Konsistenz. Dieses Gewebe besteht aus einer bedeutend entwickelten Grundsubstanz mit Fibrillen und verästelten Zellen.

Bei vielen Testicardinen (Liothyrina, Terebratulina, Mühlfeldtia, Laqueus u. a.) liegen im Bindegewebe aus kohlensaurem Kalk bestehende Skelettelemente (Spicula). Sie erscheinen (Fig. 15) im allgemeinen als mehr oder weniger reichlich verästelte Gebilde, im zentralen Teil oft als durchlöcherte Platten und sind meist durch kleine Spitzchen oder Dörnchen mehr oder weniger rauh. Sie finden sich in der Körperwand, im Mantel und besonders auch im Armapparat und bewirken eine bedeutende Festigung dieser Teile. Größe und Gestalt, ebenso ihre Verteilung an den einzelnen Stellen wechseln von Art zu Art. So geben diese Spicula vortreffliche Anhaltspunkte zur systematischen Unterscheidung der Formen ab.



Fig. 15. Spicula von Terebratulina septentrionalis Couth.

An der Wand des Eingeweidesacks läßt sich unterscheiden: Eine vordere Fläche, von der der Armapparat entspringt und in welcher sich die Oeffnungen der Nephridien befinden, rechte und linke Seite, ferner die Hinterwand, von welcher der Stiel entspringt, wenn er nicht fehlt oder, wie bei Discina, auf der Ventralseite austritt, endlich Rücken- und Bauch-

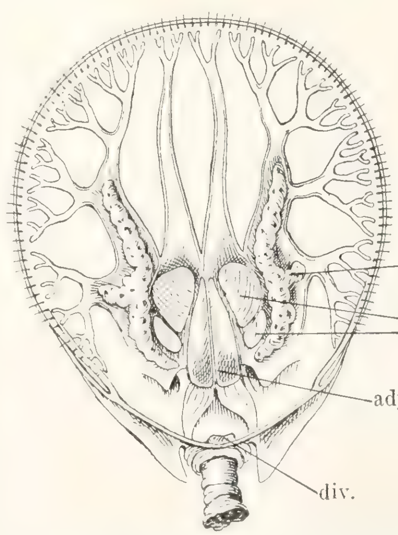


Fig. 16. Macandrevia cranium von der Dorsalseite nach Entfernung der Schale, um die Anordnung der Mantelsinus zu zeigen. Nach Hancock. Adj. dors. = Adjustor dorsalis; Div. = Divaricator; Gon. = Gonade im lateralen Ast des Mantelsinus; Occl. = Die beiden Bündel der Occlusoren.

fläche, welche den Schalenklappen anliegen (bei Crania finden sich etwas andere Verhältnisse) und sich in die beiden Mantellappen fortsetzen. Diese erstrecken sich bis zum Schalenrande. In jeden Mantellappen dringen in der Regel zwei, auch vier Fortsätze der Leibeshöhle, die Mantelsinus, ein, die je nach der Art in etwas verschiedener Weise ausgebildet sind und bei den Testicardinen, ebenso bei Crania den Hauptteil der Gonaden enthalten (Fig. 16).

Der Rand des Mantels erscheint mehr oedr weniger verdickt. Das Epithel ist oft sehr reich an Drüsen. In dem Mantelrande liegen Muskeln, manchmal reich entfaltet, in komplizierter Anordnung (Lingula). Sie dienen der Bewegung des Mantelrandes und der Borsten. Längs des ganzen Mantelrandes zieht (im Epithel) der Randnerv. In einer feinen Rinne wird das auf die Schalenoberfläche sich umschlagende Periostracum gebildet. In der Regel sind dem Rande mehr oder weniger ansehnliche, chitinige Borsten in größerer oder geringerer Zahl eingepflanzt. Sie stehen in Epitheleinsenkungen — Follikeln — und werden von einer einzigen großen Epithelzelle geliefert. Sie verhalten sich also genau so, wie die Borsten der Chaetopoden.

Für die biologische Bedeutung der Borsten vgl. François 1891 und Morse 1902.

Ueber die in die Schalenröhrchen eindringenden Mantelpapillen siehe oben unter Schale.

Der Stiel ist bei Linguliden und Disciniden eine Ausstülpung der Körperwand und enthält eine Fortsetzung des Cöloms. Bei Lingula tritt er zwischen den beiden Schalen am Hinterende des Körpers aus.

Dabei ist er an der ventralen Schale befestigt und der Rand des ventralen Mantels zieht dorsal über den Ursprung des Stieles hinweg. Der Kanal zur Verbindung der Stielhöhle mit dem Cölom verläuft rechts von dem hinteren Schließmuskel. Die Wand des Stieles besteht aus einer im zusammengezogenen Zustande sehr dicken Cuticula von knorpelartiger Konsistenz, Epithel, Stützlamelle, sehr kräftiger Muskellage, deren Fasern in zwei entgegengesetzt verlaufenden Spiralen angeordnet sind, und dem Cölomepithel. Der Stiel, in kontrahiertem Zustand etwas länger als die Schale, kann sich bis zur neunfachen Schalenlänge ausstrecken (Glottidia).

Bei Discina ist der Stiel ein kurzer, der Ventralschale aufsitzender Zylinder mit komplizierterer Muskulatur. Die distale Fläche des Stiels ist der Unterlage fest aufgewachsen.

Ganz anders verhält sich der Stiel bei den Testicardinen. Hier ist er eine in der Regel kurze (selten recht lange) zylindrische solide Wucherung der Hinterwand des Eingeweidesacks.

Das proximale bulbusartig aufgetriebene Ende des Stieles ist in die Leibeshöhle eingestülpt und befestigt sich durch ein Ligament an der Ventralschale. Das distale Ende löst sich in eine Anzahl längerer oder kürzerer Fäden auf, die sich am Substrat befestigen, wobei ihre Fähigkeit, in ein kalkiges Substrat einzudringen oder dieses auch ganz zu durchbohren, von Bedeutung ist.

Der Armapparat (Fig. 17, 18 a, b, 19), der den vom Eingeweidesack nicht eingenommenen Teil des von den Schalen umschlossenen Hohlraumes (die Mantelhöhle) zum großen Teil ausfüllt, dient als Strudelapparat zum Herbeischaffen der Nahrung und wohl auch der Respiration.

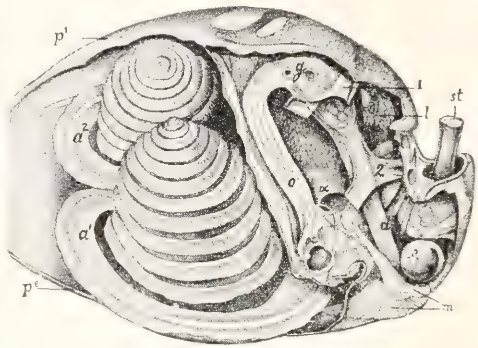


Fig. 17. Rhynchonella (Hemithyris) psittacea Chemn. nach Entfernung der Schale von der linken Seite geöffnet. Nach Hancock 1858. Aus (Hertwig's Lehrbuch.) a_1 linker a_2 rechter Spiralarm; d Mitteldarm; e blindes aufgetriebenes Ende derselben; g Magen; l Leber (die der linken Seite entfernt); m Muskeln; o Oesophagus; p_1 dorsaler p_2 ventraler Mantellappen; st Stiel; 1 Gastroparietalband; 2 Ileoparietalband. Rechts von 2 die Mündung eines Nephridiums.

Diese manchmal etwas komplizierte Einrichtung entsteht entwickelungsgeschichtlich aus einem Ring von bewimperten Tentakelchen (Cirren) in der Umgebung des Mundes. Die anfangs in nur geringer Zahl vorhandenen Cirren vermehren sich mit der zunehmenden Größe des Tieres meist bedeutend. Aus der ursprünglich einfachen Cirrenreihe entsteht eine Doppelreihe, wobei die Cirren der Innenreihe von denen der äußeren auch im Bau etwas verschieden sind.

Die Neubildung der Cirren, die ursprünglich in einem Kreise stehen, erfolgt distal vom Munde (s. unter 2. Entwickelungsgeschichte). Die Doppelreihe der Cirren wird begleitet von der Armfalte (Epistom Fig. 19). Zwischen beiden liegt die Armrinne. Am Munde läuft die Cirrenreihe proximal (gegen das Hinterende zu), die Armfalte distal (nach dem freien Schalenrande zu).

Die einfache Kreisform des Armapparates bleibt bei lebenden Brachiopoden nur sehr selten annähernd erhalten. In der Regel tritt mit der Vergrößerung auch kompliziertere Gestaltung ein.

Es kann zunächst jederseits die Stelle, an der neue Cirren entstehen, für sich weiter wachsen, so daß zwei vollkommen freie Arme entstehen, die, zu bedeutender Länge auswachsend, die Cirren — die funktionell bedeutungsvollen Organe — in sehr großer Zahl tragen. In Anpassung an den gegebenen Raum der Mantelhöhle erfolgt spiralige Aufrollung in verschiedener Art. (Unter den lebenden bei Crania, Lingula, Discina, Rhynchonella (Fig. 17); außerdem bei zahlreichen fossilen Formen.) Dabei kann das etwa vorhandene Armgerüst die ganzen Spiralarme durchsetzen und so selbst als zierlich aufgerolltes Spiralband erscheinen (besonders Spiriferinen, siehe den Artikel „Brachiopoda. Paläontologie“). In anderen Fällen wird die Cirrenreihe dadurch verlängert und damit die Zahl der Cirren vergrößert, daß an Stelle des Kreises das Hufeisen oder noch kompliziertere Umrisse treten (Cistella; Megathyris). Bei dieser Gestaltung bleibt die ganze Einrichtung mit dem dorsalen Mantel in Verbindung. In wiederanderer Weise ist der Armapparat bei der Mehrzahl der Testicardinen gebaut (Fig. 18 A, B).

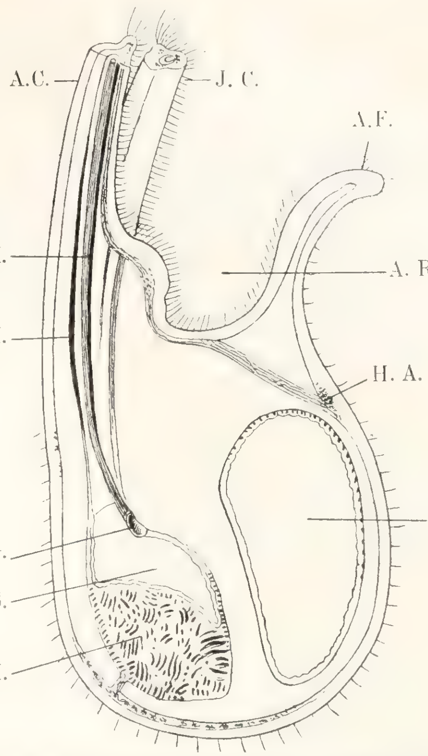
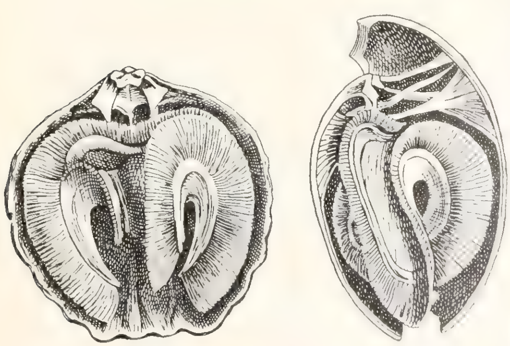


Fig. 19. Crania anomala O. F. Müll. Querschnitt durch einen Arm. A. C. Cirrus der äußeren Reihe; A. C. M. Aeußere Cirrenmuskeln (Strecker); A. F. Armfalte; A. G. Armgefäß; A. M. Armmuskel; A. R. Armrinne; Gr. A. S. Großer Armsinus; H. A. N. Hauptarmnerv; I. C. Cirrus der inneren Reihe; I. C. M. Innere Cirrenmuskeln (Beuger); Kl. A. S. Kleiner Armsinus.



18 A. 18 B.

Fig. 18. Armapparat von Magellania flavescens Lamarck. Nach Davidson. A von der Ventralseite; B von links.

Er besteht aus zwei Seitenarmen und zwei zwischen diesen liegenden miteinander verwachsenen nach der Dorsalseite zu aufgerollten Spiralarmen.

Die Cirrenreihe steigt rechts und links vom Munde auf die dorsolaterale Kante der Seitenarme hinauf, verläuft auf ihr bis zum freien Ende des Armes, geht auf die ventrolaterale Kante über und zieht auf dieser zurück, um dann jederseits vom Munde auf den Spiralteil überzugehen. Der so gestaltete umfangreiche Armapparat wird gestützt entweder durch zahlreiche, oft massige Spicula, die auch in den Cirren sich finden (Liothyrina, Terebratulina u. a.) oder durch ein Armgerüst von mehr oder weniger ansehnlicher Entwickelung (Fig. 12 A, 1). Ueber den feineren Bau der Arme orientiert ein Querschnitt durch einen Arm von Crania (Fig. 19). An der Basis der Armfalte verläuft auf der äußeren Seite im Epithel der Hauptarmnerv (das Cerebralganglion), von dem aus Nerven zu den Cirren gehen. Auch an anderen Stellen verlaufen Nerven im Epithel.

Das Epithel trägt besonders in der Armrinne und an der dieser zugekehrten Seite der Cirren Wimpern. Diese besorgen die Nahrungszufuhr. In dem Arm verlaufen zwei voneinander unabhängige Hohlräume, Abschnitte des Cöloms. An der Seite der Armfalte liegt der große, an der der Cirren der kleine Armsinus. Dieser entsendet in jeden Cirrus einen Kanal. Die kleinen Armsinus beider Arme hängen hinter dem Oesophagus miteinander zusammen. Gegen das Rumpf-

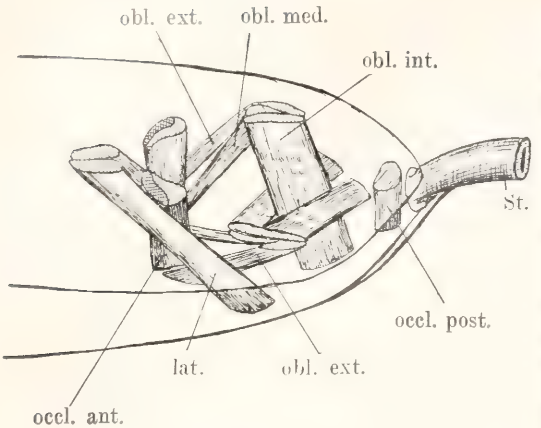


Fig. 20. Muskulatur von Lingula anatina. Nach Hancock. lat. Musc. lateralis; Obl. ext. äußerer, Obl. med. mittlerer, Obl. int. innerer schiefer Muskel; Occl. ant. vorderer, Occl post. hinterer Schließmuskel; St Stiel.

cölom sind sie, abgesehen von Lingula, abgeschlossen.

Im kleinen Armsinus verläuft das Armgefäß und sendet in jeden Cirrus ein an dessen Spitze blind endendes Cirrengefäß. Ferner liegt im kleinen Armsinus der ansehnliche Armmuskel, der die allerdings beschränkte Bewegung der Arme besorgt.

Unter den Testicardinen zeigen die Rhynchonelliden dieselben Verhältnisse der Arme. Bei den übrigen Formen liegt die Sache so, daß der kleine Armsinus dem ganzen Verlauf der Cirrenreihe folgt, also auf einem Querschnitt durch die Seitenteile zweimal getroffen wird. Der große Armsinus bleibt einfach.

Die M u s k u l a t u r besteht aus Muskeln der Körperwand (und des Stieles bei den Ecardines), der Arme, vor allem aber aus Muskeln zur Bewegung der Schalenklappen und bei den Testicardinen zur Bewegung des ganzen Körpers auf dem Stiele.

Eine ansehnlicher entwickelte und funktionell bedeutungsvolle Muskulatur der Körperwand findet sich nur bei den Ecardinen. Sie besorgt durch Kompression der Eingeweidemasse das Oeffnen der Schalen. Von dieser allgemeinen Muskulatur der Körperwand leiten sich auch die schon erwähnten Muskeln des Stieles bei Lingula und Discina, ebenso die Muskeln des Armapparates ab. In letzter Instanz sind auch die die Schalen bewegenden Muskeln von ihr herzuleiten.

Die zur Bewegung der Schalenklappen dienenden Muskeln entspringen und inserieren bei den Ecardines direkt an der Schale. Bei den Testicardinen geschieht die Verbindung mit Schale und Stiel zum Teil durch Vermittelung von mächtigen Sehnen. Darum sind bei den Ecardines die Muskeln in ihrem ganzen Verlauf gleich dick, bei den Testicardines ist der Durchmesser der Sehne wesentlich geringer als der des Muskels und Muskel und Sehne bilden zusammen ein mehr oder weniger schlank kegelförmiges Gebilde.

Zum Schließen der Schalen, d. h. zum Aufeinanderpressen der beiden Schalenklappen dienen bei Crania und Discina ein Paar vordere und ein Paar hintere Occlusoren. Bei Lingula findet sich ein unpaarer hinterer Occlusor.

Die vorderen Occlusoren lassen stets zwei Portionen erkennen, worin sich eine Vorstufe der Sonderung in zwei getrennte Muskeln bei den Testicardinen ausspricht.

Zu diesen Occlusoren kommen noch (siehe Fig. 20) schiefe Muskeln in wechselnder Zahl und Anordnung, welche die besonders bei Lingula ausgiebige Verschiebung der Schalen gegeneinander (Gleitbewegung) bewirken (vgl. M o r s e 1902 und F r a n ç o i s 1891).

Bei den Testicardinen (Fig. 21) bewirkt die Ausbildung des Schlosses, daß die beiden Schalenklappen nur eine einfache und meist wenig ausgiebige Scharnierbewegung ausführen können.

Für diese sind zwei Gruppen von Muskeln nötig: Oeffner und Schließer: Dazu kommen noch Muskeln, die eine Bewegung des ganzen Körpers gegen den Stiel vermitteln.

Die Occlusoren sind fast allgemein jederseits zwei mächtige an der Dorsalschale mit breiter Basis ansitzende Muskeln. Die vier Muskeln gehen ventralwärts in eine starke, seitlich komprimierte, in der Mitte der Ventralschale festgeheftete Sehne über. Die beiden Muskeln jeder Seite entsprechen den beiden Portionen, die an den vorderen Occlusoren der Ecardines gesondert sind. Der hintere Muskel ist meist quergestreift. Das ist physiologisch bedeutungsvoll und stellt eine Analogie zu den bei Lamellibranchiaten bestehenden Verhältnissen vor.

Zum Oeffnen der Schalen dienen zwei Paare von Divaricatoren. Verlauf und Wirkung dieser Muskeln ergibt sich aus der Abbildung. Sie dürften den hinteren Occlusoren der Ecardines homolog sein. Von der Dorsalschale zum Bulbus des Stieles ziehen die beiden dorsalen Adjustoren; entsprechend verlaufen die ventralen Adjustoren. Beide Muskelpaare ermöglichen Neigungen des Tierkörpers gegen den Stiel und Rotationen um den Stiel. Die Anordnung der Muskeln ist bei den Testicardinen im ganzen eine sehr gleichmäßige. Besonderheiten finden sich z. B. bei Lacazella (Thecidium) besonders im Zusammenhang mit dem Fehlen des Stieles.

Das N e r v e n s y s t e m (Fig. 22; auch Fig. 19) liegt bei Brachiopoden fast mit allen seinen Teilen noch im äußeren Epithel. Der zentrale Teil besteht aus einem sehr ansehnlichen unteren Schlundganglion, von dem die Nerven für die meisten Organe entspringen und aus einem oberen Schlundganglion (Cerebralganglion), dessen Besonderheit darin besteht, daß seine beiden vor dem Oesophagus durch eine schwache Kommissur verbundenen Hälften sehr lang ausgezogen sind. Es sind die an der äußeren Basis der Armfalte verlaufenden sogenannten Haupt-

armnerven, von denen die Armfalte, Armrinne und die Cirren innerviert werden.

Die aus dem unteren Schlundganglion in die Mantellappen eintretenden Nerven streben, vielfach sich verästelnd, dem Rande zu. Dort treten die feinsten Zweige zur Bildung der Randnerven zusammen. Von Sinnesorganen sind bis jetzt nur bei der erwachsenen Lingula Statocysten, an den Gastroparietalbändern gelegen, bekannt geworden.

Sie finden sich schon bei der Lingulalarve, ebenso bei der Discinalarve. Bei dieser sind auch Augenflecke beobachtet, ebenso wie bei einzelnen Testicardinenlarven (Cistella, Lacazella). Der Darmkanal (Fig. 17, 23) verhält sich bei Ecardinen und Testicardinen insofern verschieden, als bei den letzteren ein After fehlt. Im übrigen herrscht große Uebereinstimmung. Die Abschnitte des Darmes sind: Vorderdarm (Oesophagus), Magen, Mitteldarm, Enddarm (dieser bei Testicardinen fehlend). Als Ausstülpungen des Magens (vorderen Mitteldarmes) kommen allgemein sogenannte Lebern vor.

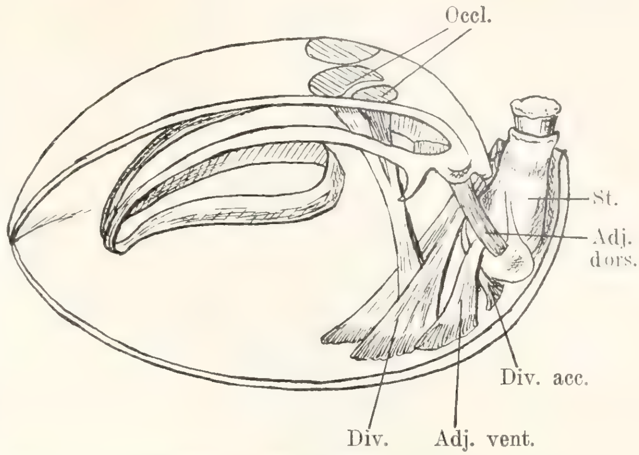


Fig. 21. Muskulatur von Magellania flavescens. Nach Hancock. Adj. dors. dorsaler, Adj. ventr. ventraler Adjustor. Div. Divaricator (Schalenöffner); Div. acc. Divaricator accessorius; Occl. Occlusor (Schalenschließer) mit vorderer glatter und hinterer quergestreifter Portion; St. Stiel.

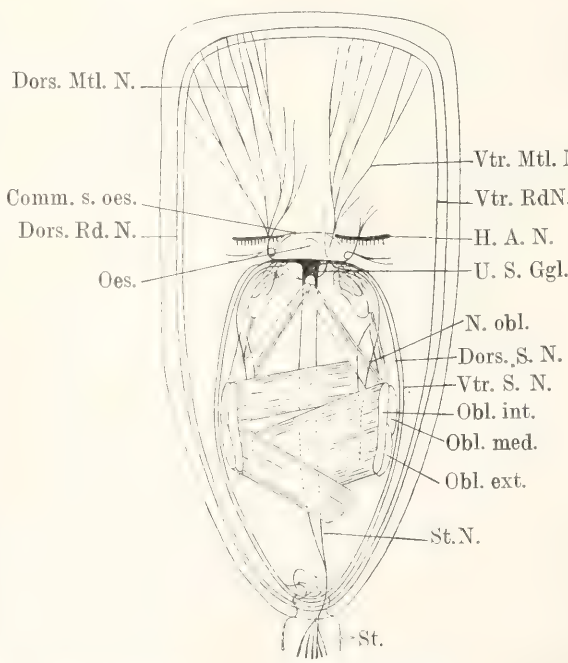


Fig. 22. Uebersicht über das Nervensystem von Lingula anatina Brug. von der Dorsalseite. Comm. s. oes. Obere Schlundkommissur; Dors. Mtl N. Nerven des dorsalen Mantels; Dors. Rd. N Randnerv des dorsalen Mantels; Dors. S. N. Dorsaler Nerv der Seitenwand des Eingeweidesackes; H. A. N. Hauptarmnerv = Cerebralganglion (es ist nur der Anfang gezeichnet) mit den abgehenden Cirrennerven; N. obl. Nerv der schiefen Muskeln; Obl. ext. äußerer, Obl. int. innerer, Obl. med. mittlerer schiefer Muskel; Oes. Oesophagus; St. Stiel; St. N. Stielnerv; U. S. Ggl. Unteres Schlundganglion; Vtr. Mtl. N. Nerven des ventralen Mantels; Vtr. RdN. Randnerv des ventralen Mantels; Vtr. S.N Ventraler Nerv der Seitenwand des Eingeweidesackes.

Der Oesophagus steigt von der Mundöffnung scharf dorsalwärts und etwas vorwärts auf, indem er die kräftige Stützsubstanz am Ursprung des Armapparates an der vorderen Wand des Eingeweidesacks durchsetzt, biegt nach rückwärts um und geht in den erweiterten Magen über, welcher die Ausführgänge der in der Regel in der Zweizahl vorhandenen Lebern aufnimmt, verjüngt sich zum Mitteldarm, der bei den Testicardinen schief ventralwärts absteigend und in der Regel allmählich sich verjüngend blind endigt, bei Rhynchonella mit einer ampullenartigen Erweiterung. Dabei verläuft der Darm vollkommen in der Medianebene. Das gilt auch für Crania, wo der hintere Abschnitt des Mitteldarmes eine in der Medianebene liegende Schlinge macht, um dann in den erweiterten Enddarm überzugehen, der durch die in der Medianebene in der hinteren Wand des Eingeweidesacks liegende Afteröffnung ausmündet.

Bei Discinisca wendet sich der

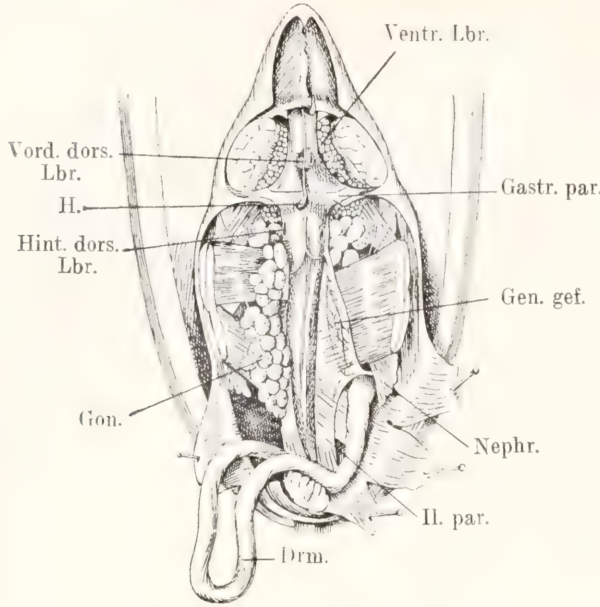


Fig. 23. Lingula anatina Brug. Uebersicht über die Anatomie von der Dorsalseite. Die vordere und die hintere dorsale Leber ist entfernt, ebenso die Gonade der rechten Seite. Der Mitteldarm ist herausgeschlagen. Nach Blochmann 1898. Drm Darm; Gastr. par. Gastroparietalband; Gen. gef. Genitalgefäß im rechten Ileoparietalband; Gon. Gonade; H Herz; Hnt. dors. Lbr Ausführgang der hinteren dorsalen Leber; Il par. Ileoparietalband; Nephr. Trichter des rechten Nephridiums; Ventr. Lbr Ventrale Leber; Vord. dors. Lbr Ausführgang der vorderen dorsalen Leber.

Mitteldarm in einfachem Bogen, bei Lingula in zwei Schlingen nach rechts und der wenig scharf abgesetzte Enddarm zieht an der Wand des Eingeweidesacks nach vorn, um in der Mitte der rechten Körperseite oder etwas davor auszumünden.

Allgemein findet sich ein Paar dorsaler vor den Gastroparietalbändern gelegener sogenannter Lebern.

Bei Lingula kommt dazu noch ein Paar solcher, die dorsal hinter den Gastroparietalbändern liegen, ferner eine unpaare ventrale, die sich auch bei Discinisca findet. Die Nahrung dringt in die Leberschläuche ein, so daß diese nicht reine Drüsen, sondern auch eine Vergrößerung des Mitteldarmraumes vorstellen. Die Darmwand hat schwache Muskeln. Das Epithel besteht aus hohen fadenförmigen Zellen mit eingestreuten Drüsenzellen.

Die Leibeshöhle ist ein Cölom. Ihr sind die Organe eingelagert. Sie setzt sich in die Mantellappen als Mantelsinus fort (vgl. oben).

Das Cölom wird durchweg von einem flimmernden Plattenepithel ausgekleidet, das in den Mantelsinus von Discinisca und Lingula besondere Wimperstreifen bildet.

Durch ein dorsal und ventral vom Darm in der Medianebene verlaufendes, mehr oder weniger vollständiges Mesenterium wird die Cölomhöhle in eine rechte und linke Abteilung geschieden.

Fast allgemein kommen noch zwei Paare von transversalen Mesenterien hinzu, von denen die vorderen als Gastroparietalbänder, die hinteren als Ileoparietalbänder bezeichnet werden.

Die ersteren erstrecken sich vom Magen lateralwärts zur Seitenwand, die anderen vom Anfangsteil des Mitteldarmes ebenfalls zur Seitenwand.

Durch die Ileoparietalbänder festgehalten findet sich allgemein ein Paar von Nephridien (Fig. 17, 23), die mit großem Trichter in der Leibeshöhle beginnen und an der Vorderwand des Eingeweidesacks ausmünden. Bei Rhynchonella kommt ein zweites Paar von Nephridien in den Gastroparietalbändern vor.

Ob die Gastroparietal- und Ileoparietalbänder als Reste von Dissipimenten und damit als Hinweis auf eine Segmentierung zu betrachten sind, ist in hohem Maße fraglich.

Das Cölom wird von der Cölomflüssigkeit erfüllt, die durch die Wimpern des Cölomepithels in regelmäßiger z. T. lebhafter Strömung erhalten wird. In der Regel enthält die Cölomflüssigkeit amöboide Zellen. Bei Linguliden treten diese zurück und es finden sich hauptsächlich kugelförmige bis kalottenförmige sogenannte Blutkörperchen, welche die rosarote bis violette Färbung des Blutes bedingen, außerdem noch in großer Zahl die in ihrer Bedeutung noch rätselhaften spindelförmigen Körper. Auch bei Discinisca kommen die kugelförmigen Zellen in der Cölomflüssigkeit vor.

Das Blutgefäßsystem (Fig. 23) besteht aus einem in der Wurzel des dorsalen Mesenteriums am Darm gelegenen Rückengefäß, dem ein einziges größeres kontraktiles Bläschen (Herz) ansitzt, oder es finden sich mehrere solche (Crania).

Nach vorn über den Magen und Oesophagus hinab entsendet das Rückengefäß die beim Armapparat erwähnten Armgefäße. Ferner entspringen von dem Rückengefäß die Genitalgefäße, die bei Lingula auf die Ileoparietalbänder beschränkt sind, bei Crania und den Testicardinen aber in die Sinus des ventralen Mantels eindringen. Auch in die dorsalen Mantelsinus, bei den

Testicardinen über die Gastroparietalbänder verlaufend, erstrecken sich Blutgefäße.

In den Mantelsinus verlaufen die Gefäße an der der Mantelhöhle zugekehrten Wand, um fast am Ende der Sinusäste blind zu enden.

Bei Discinisca sind merkwürdigerweise nur Armgefäße vorhanden.

Im Verlauf der Genitalgefäße finden sich bei Testicardinen sogenannte Nebenherzen. Die Gefäße enthalten eine koagulierbare Flüssigkeit. Zellen sind spärlich oder fehlen.

Die Geschlechtsorgane (Fig. 16 und 23) verhalten sich wie bei typischen Cölomaten. Die Geschlechtsprodukte bilden sich an bestimmten Stellen des Cölomepithels meist im Verlauf der Gefäße.

Die Geschlechter sind durchweg getrennt. Irgendein Unterschied in der allgemeinen Disposition der Gonaden besteht nicht. Dagegen ergeben sich insofern Verschiedenheiten, als die Eier öfter lebhaft gelblich bis rötlich bis braun gefärbt sind, während die Hoden stets matt weißlich erscheinen.

Bei Discinisca entstehen die Gonaden längs der Ränder der Gastro- und Ileoparietalbänder, bei Lingula (Fig. 17) sind sie auf die letzteren beschränkt. Bei Crania und den Testicardinen sind die Gonaden zum größten Teil in die Mantelsinus eingelagert.

Die Entleerung der Geschlechtsprodukte erfolgt durch die Nephridien.

Sekundäre Geschlechtsunterschiede bestehen nicht, abgesehen von den Einrichtungen zur Brutpflege bei den Weibchen von Cistella und Lacazella. Im letzteren Falle zeigt die weibliche Schale eine unbedeutende Verschiedenheit gegen die männliche.

2. Entwickelungsgeschichte. Eier und Samenfäden werden in der Regel in das Wasser entleert, wo die Befruchtung stattfindet und die Entwickelung vor sich geht. Die Eier bleiben auf dem Boden liegen. In manchen Fällen wird Brutpflege geübt. Bei Liothyrina antarctica Blochm. entwickeln sich die Eier zwischen den Windungen des spiralförmig aufgerollten Armabschnittes.

Bei Argyrotheca (Cistella) und Lacazella finden sich besondere Bruttaschen, bei der ersteren paarige Einstülpungen der Seitenwand des Eingeweidesacks, bei der letzteren eine unpaare Einstülpung des ventralen Mantels. Bei Cistella werden die Eier durch Fäden an der Wand der Bruttasche, bei Lacazella an zwei in die Bruttasche hineinragenden Cirren befestigt.

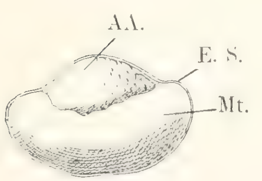


Fig. 24.

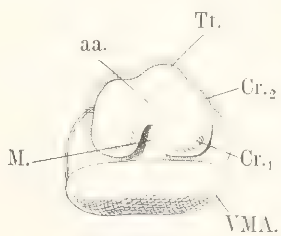


Fig. 25.

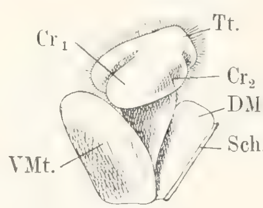


Fig. 26.

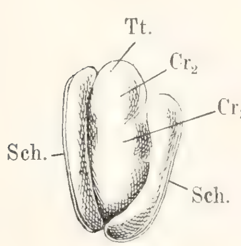


Fig. 27.

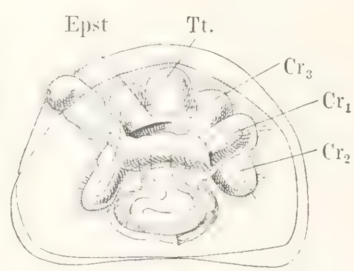


Fig. 28.

Fig. 24 bis 28. Zur Entwickelung von Lingula anatina Brug. Nach Yatsu 1902. Allgemeingültige Bezeichnungen: AA Anlage des Armapparates; Cr_1 Erster Cirrus; Cr_2 zweiter Cirrus usw.; D Mt Dorsaler Mantel; Epst Epistom; Es Eischale; M Mund; Mt Anlage des Mantels; Sch Schale; Tt Tentakel; V Mt Ventraler Mantel.
Fig. 24 Embryo noch in der Eischale. Von der zukünftigen Rückenseite.
Fig. 25. Ausgeschlüpfte Larve von vorne und ventral gesehen. Die zwei Mantellappen sind erkennbar, ebenso die gerade gebildete Schale. Die Anlage des Armapparates ist bewimpert. Die Anlagen des Tentakels und der beiden ersten Cirrenpaare sind aufgetreten.
Fig. 26. Dieselbe Larve von links und etwas ventral gesehen.
Fig. 27. Etwas ältere Larve von der rechten Seite.
Fig. 28. Larven mit 3 Paar Cirren von der Ventralseite.

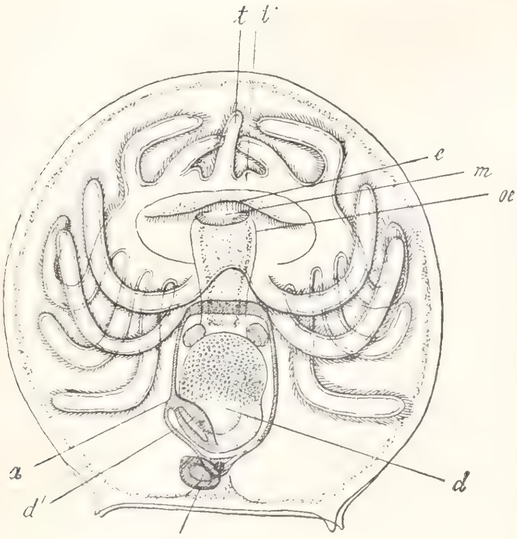


Fig. 29. Larve von Lingula (Glottidia) audebarti Brod. Von der Ventralseite. Nach Brooks 1878 aus Korschelt und Heider Lehrbuch 1890. a After; d erweiterter vorderer Darmabschnitt; d' Enddarm; e Epistom; m Mund; oe Oesophagus; S Stielanlage; t Unpaarer Tentakel; t' Jüngste Cirrenanlage. Das Protegulum ist nur an der Dorsalschale deutlich.

Die Furchung der dotterreichen Eier ist total und fast äqual und führt zu einer Coeloblastula, welche in der Regel durch Einstülpung in die Gastrula sich verwandelt (bei Lacazella verhält sich das etwas anders). Vom Entoderm entsteht das Mesoderm in Gestalt von zwei rechts und links liegenden Cölomsäcken, wie es scheint in etwas verschiedener Weise. Der Blastoporus wird schlitzförmig, nimmt die Bauchseite ein und schließt sich früh von hinten nach vorn. An der Stelle wo die letzte Verbindung mit dem Darm besteht, tritt später die Mundöffnung auf und zwar bei Lingula sehr früh, bei den Testicardinen erst nach der Metamorphose.

Im weiteren Verlauf der Entwickelung ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede zwischen Ecardinen und Testicardinen, wie ja auch die fertigen Larven in beiden Gruppen bedeutende Verschiedenheiten aufweisen.

Noch in der Eischale tritt bei dem Embryo von Lingula am hinteren Pol die Mantelanlage als gleichmäßig ringsherum laufender Wulst auf (Fig. 24). Dieser Mantelwulst wird etwas später durch je einen der rechten und linken Seite entsprechenden Einschnitt in die Anlagen des dorsalen und ventralen Mantellappens geteilt. Die Armanlage bewimpert sich und an ihrem Hinterrande tritt auf der Ventralseite die Mundeinstülpung auf, am Vorderrande dagegen der sogenannte Tentakel (eine Besonderheit der Linguliden und Disciniden), zu beiden Seiten dieses unpaaren Tentakels treten die Anlagen des ersten Cirrenpaares auf (Fig. 25). In diesem Stadium verläßt die Larve die Eischale und lebt pelagisch. Indem nun weitere Cirrenpaare auftreten — das jüngste stets rechts und links von dem Tentakel — hebt sich die Anlage des Armapparates in Gestalt eines etwa pilzhutförmigen Körpers zwischen den beiden direkt nach vorn wachsenden Mantellappen mehr und mehr ab. Die Mundeinstülpung bricht in den Darm durch. Der Armapparat sitzt nicht genau in der Mitte zwischen den beiden Mantellappen, sondern ist dem dorsalen Lappen enger angeschlossen, was wegen der Verhältnisse bei Argyrotheca (Cistella) eine gewisse Bedeutung besitzt (Fig. 26 und 27). Auf der Außenseite der Mantellappen tritt die Schale als zartes Häutchen auf. Die dorsale und ventrale Schale hängen bis zum Protegulumstadium zusammen.

Wenn drei Cirrenpaare angelegt sind, schließt die Cirrenreihe hinter dem Munde zusammen (Fig. 28). Vor dem Munde tritt die Mundfalte (Epistom) auf.

Während des pelagischen Lebens der Larve vermehren sich die Cirren auf 7—9 Paare.

Bis zum Stadium mit drei Paar Cirren ist die Schale ein sogenanntes Protegulum (Beecher), d. h. ein ungefähr halbkreisförmiges Plättchen, wobei der gerade Rand den Schloßrand vorstellt. Nun beginnt die Entwickelung der definitiven Schale, deren Umriß mehr und mehr von dem des Protegulums verschieden wird, so daß die Anwachsstreifen nicht mehr dem Rande des Protegulums parallel laufen.

Der Stiel tritt bei Larven von sechs Cirrenpaaren auf und zwar auf der inneren Fläche des ventralen Mantels, bemerkenswerterweise asymmetrisch etwas rechts von dem hinteren Occlusor. Auf der rechten Seite dieses Muskels findet sich auch bei dem erwachsenen Tier die Verbindung des Stielhohlraumes mit der Leibeshöhle. Der Stiel erreicht schon bei der Larve eine ziemlich bedeutende Länge, bleibt aber, während diese pelagisch lebt, zwischen den Schalen eingeschlossen. An den Gastroparietalbändern liegen zwei Statocysten.

Bei den im Ganzen mit den Lingulalarven übereinstimmend gebauten Discinidenlarven finden sich neben Statocysten auch Augenflecke. Außerdem sind diese Larven durch den Besitz von provisorischen Borsten ausgezeichnet.

Unter den Testicardinen tritt bei Terebratulina septentrionalis (nach Conklin) an der jungen Larve die Mantelanlage als ein den Körper etwa in der Mitte schief umziehender Ringwulst auf (Fig. 30 und 31).

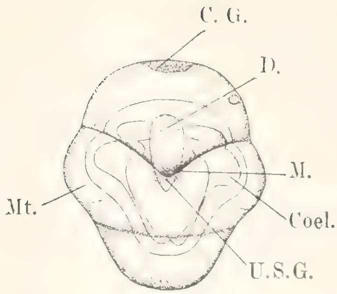


Fig. 30.

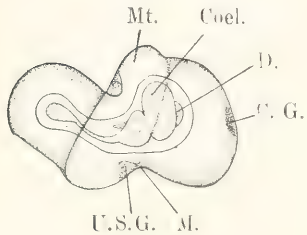


Fig. 31.

Fig. 30 und 31. Larve von Terebratulina septentrionalis Couth. Ansicht von der Bauchseite (30) und von der rechten Seite (31). Nach Conklin 1902. Die Wimpern sind nicht angegeben. CG Cerebralganglion; Coel Coelomsack; D Mitteldarm; M Mund; Mt Mantel; USG Unteres Schlundganglion.

Die Mantelanlage wächst dann zu einer den hinteren Körperabschnitt umschließenden Röhre aus, an deren freiem Rande, und zwar auf die Ventralhälfte beschränkt, vier Bündel provisorischer Borsten auftreten, die später verloren gehen.

Bei Argyrotheca (Cistella) entwickeln sich keine definitiven Borsten. In der Regel finden sich solche. Sie treten nach Verlust der provisorischen Borsten in gleichmäßiger Verteilung längs des Mantelrandes auf.

Der vordere Abschnitt des Körpers sondert sich mehr oder weniger scharf und wird so unter Umständen zu einem Kopfschirm (Fig. 32), an dessen Rande eine breite Zone von größeren Wimpern sich findet. Die Vorderfläche ist mit kleinen Wimpern bedeckt und trägt bei manchen Arten in der Mitte einen mehr oder weniger ansehnlichen Wimperschopf, welcher der Anlage des Cerebralganglions aufsitzt. Auf dem Kopfschirm treten bei Argyrotheca (Cistella) und Lacazella (Thecidium) vier Augenflecke auf. Eine Mundöffnung fehlt während des ganzen Larvenlebens. Die Schwärmzeit dauert nur wenige Stunden bis etwa einen halben Tag. Die Larven finden sich nicht im Auftrieb.

Sie setzen sich mit dem Hinterende fest, indem sich der Stiel als eine lokale Verdickung der Bindesubstanz der Körperwand entwickelt.

Die Mantelfalte schlägt sich nach vorn um (Fig. 33) und gibt so den hinteren Teil des Körpers frei, während sie nun den Kopflappen umhüllt. Die Mundeinstülpung entsteht wahrscheinlich hinter dem Kopflappen. Aus dem Rande dieses bilden sich die Cirren. Ein dem Munde gegenüberliegender Tentakel fehlt, aber die Bildung der Cirren geht genau in derselben Weise vor sich wie bei den Ecardinen. Man muß wohl annehmen, daß, wie bei Lingula, die Cirrenreihe sich hinter dem Munde schließt. Die Cirren stehen von Haus aus, wie auch bei den Ecardinen in einem Ring, der dann durch weiteres Wachstum in die oben erwähnten Formen übergeht.

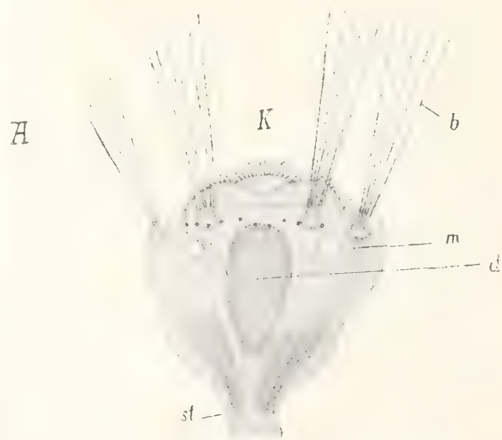


Fig. 33. Larve von Argyrotheca (Cistella) gleich nach der Festheftung. Nach Kowalewski aus Korschelt und Heiders Lehrbuch. b provisorische Borsten; d Mitteldarm; k Kopflappen; m der nach vorne umgeschlagene Mantel; St Stiel.

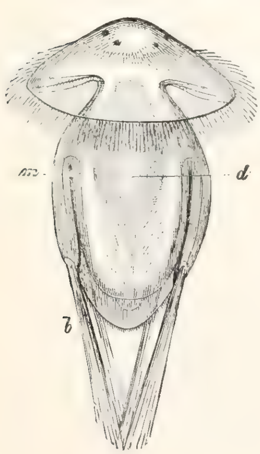


Fig. 32. Larve von Cistella. Nach Kowalewski aus Korschelt und Heiders Lehrbuch. Auf dem Kopffelde fehlen irrtümlicherweise die Wimpern. b provisorische Borsten; d Mitteldarm; m Mantel.

Auf der äußeren Oberfläche des Körpers und des Mantels entsteht die Schale zunächst

als feines cuticulares Häutchen, bald aber die typische Prismenstruktur zeigend.

Ueber die Entwickelung der Einzelheiten der inneren Organisation liegen noch wenig eingehende Beobachtungen vor.

3. Systematik. Für die Systematik muß auf den paläontologischen Abschnitt verwiesen werden.

4. Verwandtschaftliche Beziehungen. Ueber die verwandtschaftlichen Beziehungen der Brachiopoden bestehen noch immer schwankende Anschauungen. Zum Teil nimmt man engere Beziehungen zu den Bryozoen an und drückt das durch Zusammenfassung der beiden Abteilungen als Molluscoideen aus. Die beiden Gruppen sollen dann enger mit den Phoroniden verknüpft sein. Man hat die drei Abteilungen als Prosopygier zusammengefaßt. Unbestritten ist das alles aber nicht. Viel weniger gerechtfertigt erscheint die früher besonders von Morse verteidigte Ansicht von einer engeren Verwandtschaft zwischen Brachiopoden und Chaetopoden. Auch die öfter angenommene Verwandtschaft der Brachiopoden mit den Chaetognathen und den Branchiotremata scheint wenig gerechtfertigt.

5. Biologie. Die Brachiopoden sind alle marin. Wenige Formen finden sich in ganz seichtem Wasser, sogar an Stellen, die bei der Ebbe trocken liegen (Lingula, Discinisca). Meist leben sie in Tiefen von 10—500 m. Einzelne sind typische Tiefseeformen die bis 5000 m hinabgehen (Discinisca atlantica, Liothyrina Wywillei u. a.).

Lingula wohnt in Röhren in Schlamm- und Sandgrund (Fig. 1 B). Auf losem Substrat, Globigerinenschlamm, lebt Chlidonophora Chuni (Fig. 7). Im übrigen sind sie an festes Substrat gebunden und finden sich darum vorwiegend auf Felsgrund, auf Korallen, auch auf grobsteinigem Boden oder auf Trümmern von Muschelschalen. Manche Formen (Macandrevin, Magellanien, Waldheimien) finden sich in der Regel auf feinem Schlamm, wobei sie aber an kleinen Steinen oder leeren Mollusken- und Brachiopodenschalen, die auf dem Schlamm liegen, festsitzen.

Häufig wohnen die Brachiopoden, besonders Testicardinen, auf beschränktem Raume in sehr großer Zahl. Das wird jedenfalls durch die geringe Beweglichkeit der Larven und durch die kurze Schwärmzeit bedingt. Die Brachiopoden sind Detritusfresser. Das herbeigestrudelte Material, Diatomaceen, Radiolarien usw. wird in der Armrinne zu kleinen Ballen formiert, die längs der Rinne dem Munde zugeführt werden. Manche Brachiopoden, so besonders Lingula, haben eine große Lebenszähigkeit; sie halten in ganz verdorbenem Wasser noch aus. Der verloren gegangene Stiel wird leicht und vollkommen regeneriert. Dadurch daß die meisten Brachiopoden dem Substrat fest verbunden sind, beschränken sich die gröberen Bewegungen auf Oeffnen und Schließen der Schalen, auf Bewegungen des Körpers gegen den Stiel. Sehr agil sind die Lingulaarten, die sich z. B. rasch in den Sand oder Schlamm einbohren können.

6. Geographische Verbreitung. Brachiopoden finden sich in allen Meeren. Universell scheinen gewisse Tiefseeformen (Liothyrina Wywillei, Discinisca (Pelagodiscus) atlantica) verbreitet zu sein.

Im übrigen ist das Verbreitungsgebiet der einzelnen Arten ein recht verschieden großes, aber stets hat sich gezeigt, daß es ein zusammenhängendes ist, oder dies wenigstens vor, geologisch gesprochen, kurzer Zeit war. Die Gattungen sind meist sehr weit verbreitet, was wohl seinen Grund darin hat, daß die meisten Gattungen ein recht hohes geologisches Alter haben.

Literatur: ***Ch. E. Beecher,*** *Development of the Brachiopoda, Part I Introduction, Americ. Journ. Science and Arts Bd. 41 (1891, S. 343 bis 357; Part II Classification of the Stages of Growth and Decline. Ebenda Bd 44, 1892, S. 134 bis 155; Part III Morphology of the Brachia, Bulletin 87 U. S. Geological Survey, Chapter IV, 1897, S. 105 bis 112.* — ***Derselbe,*** *Revision of the families of Loopbearing Brachiopoda, Transact. Connecticut Academy I, 1893, S. 376 bis 391.* — ***Derselbe,*** *The Development of Terebratalia obsoleta. Ebenda S. 392 bis 398.* — ***J. F. van Bemmelen,*** *Untersuchungen über den anatomischen und histologischen Bau der Brachiopoda Testicardinia, Jen. Zeitschrift f. Naturwiss. N. F. IX, 1883, S. 88 bis 161.* — ***F. Blochmann,*** *Anatomische Untersuchungen über Brachiopoden. Jena, G. Fischer, I. Crania anomala 1892; II. Discinisca und Lingula 1900.* — ***Derselbe,*** *Zur Systematik und geographischen Verbreitung der Brachiopoden, Zeitschr. f. wiss. Zool., Bd. 90, 1908, S. 596 bis 644.* — ***E. G. Conklin,*** *The Development of a Brachiopod (Terebratulina septentrionalis Couth). Proceed. Americ. Philos. Soc. Bd. 41, 1902, S. 41 bis 76.* — ***Th. Davidson,*** *A Monograph of recent Brachiopoda, Transact. Linn. Soc., London (2) IV, 1886 bis 1888.* — ***Th. Ekmann,*** *Beiträge zur Kenntnis des Stieles der Brachiopoden, Zeitschrift f. wiss. Zool. Bd. 62, 1896, S. 169 bis 249.* — ***F. Fischer und D. P. Oehlert,*** *Brachiopodes in Expéditions scientifiques du Travailleur et du Talisman, Paris 1891.* — ***Dieselben,*** *Mission scientifique du Cap Horn 1882 bis 1883, Brachiopodes, Bull. soc. d'Hist. nat. d'Antun V, 1892 S. 254 bis 334.* — ***Ph. François,*** *Choses de Nouméa, II. Observations biologiques sur les Lingules, Arch. Zool. exp. IX, 1891, S. 231 bis 239.* — ***J. Hall and J. M. Clarke,*** *An Introduction to the study of the Brachiopoda. I. 11th Report of the State Geologist of New York for 1891, Albany S. 135 bis 360; II. Ebenda 13 th Rep. for 1893, S. 751 bis 943. Auch Separat 1894 und 1895.* — ***A. Hancock,*** *On the Organisation of the Brachiopoda, Phil. Transact. 1858, S. 791 bis 869.* — ***H. de Lacaze-Duthiers,*** *Histoire de la*

Thécidie (Thecidium mediterraneum) Ann. sciences nat. Zool. (4) XV, 1861, S. 260 bis 330. — **E. Korschelt und K. Heider,** *Lehrbuch der vergl. Entwickelungsgeschichte der wirbellosen Tiere. Spezieller Teil, Jena 1890, S. 1233 bis 1249. Hier die ältere entwickelungsgeschichtliche Literatur.* — **E. S. Morse,** *Observations on living Brachiopoda, Memoirs Boston Society natur. hist, Bd. 5, Nr. 8, 1902, S. 313 bis 386.* — **D. P. Oehlert,** *Brachiopodes. In P. Fischer, Manuel de Conchyliologie, Paris 1887, S. 1189 bis 1334.* — **N. Yatsu,** *On the Development of Lingula anatina, Journ. Coll. Science Imp. University, Tokyo, Bd. 17, 1902, Article 4.*

F. Blochmann.

Brachiopoda.

Paläontologie.

1. Einleitendes. 2. Morphologie: a) Schalenformen: α) Symmetrieverhältnisse. β) Wölbung der Schalen. γ) Schalenränder. δ) Schalskulpturen. ε) Schalstrukturen. b) Schloß. c) Stielöffnung und Deltidialbildungen. d) Armgerüste. 3. Systematik und Stammesgeschichte: A. Atremata: a) Obolacea. B. Neotremata: b) Discinacea. c) Acrotretacea. d) Craniacea. C. Protremata: e) Strophomenacea. f) Pentameracea. D. Telotremata: g) Rhynchonellacea. h) Spiriferacea. i) Terebratulacea. 4. Geologische Verbreitung und Bedeutung der Brachiopoden.

1. Einleitendes. Den etwa 160 lebenden Brachiopodenarten, die auf 33 Gattungen und Untergattungen bezogen werden, stehen mehr als 6000 fossile Arten in etwa 350 Gattungen und Untergattungen aus marinen Ablagerungen aller Zeiten seit dem Unterkambrium gegenüber. Dieser Gegensatz zwischen lebenden und fossilen ist nicht lediglich ein Gegensatz der Zahl. Vielmehr kennen wir aus der Vorzeit zahlreiche Gattungen und Familien, die — ganz erloschen — mit den lebenden in keiner direkten genetischen Verbindung stehen. Der Brachiopodenstamm war einst ganz ungleich reicher verästelt, als das aus den wenigen seiner heute lebenden Zweigenden geschlossen werden könnte. In vielen paläozoischen und auch noch manchen mesozoischen Ablagerungen zeigen die Brachiopoden üppigste Entfaltung: zahllose Individuen, die von einer Fülle formverschiedenster Typen zeugen.

In zahlreichen Monographien haben J. Barrande, Ch. Beecher, A. Bittner, J. M. Clarke, J. Davidson, E. E. Deslongchamps, C. Diener, G. G. Gemmellaro, J. Hall, W. King, F. A. Quenstedt, K. Rau, E. Schellwien, Ch. Schuchert, F. Sacco, G. Seguenza, W. Waagen, C. D. Walcott und andere denFormenreichtum der fossilen Brachiopoden beschrieben, so daß die Brachiopoden eine der beststudierten Evertebratengruppen sind.

Fossil erhalten sind meist nur die beiden Schalenklappen, seltener die Armgerüste. Ueber die Weichkörper fossiler Formen ist nur nach den nicht selten erhaltenen Eindrücken der Muskeln, der Mantelsinus und auch der Arme auf der Innenseite der Schalen oder auf Steinkernen zu urteilen. Ganz selten sind z. B. bei einigen paläozoischen Linguliden Abdrücke von Stielteilen erhalten.

2. Morphologie. In den Grundzügen des Schalenbaues und der Organisation stimmen, soweit eben fossile Schalen Urteile zulassen, die fossilen Formen mit den lebenden überein (s. zoologischen Teil). Einzelne morphologische Momente, die für die systematische, stammesgeschichtliche und biologische Betrachtung der fossilen Formen von Bedeutung sind, erheischen besondere Behandlung.

2a) Schalenformen. α) Symmetrieverhältnisse. Ein sehr großer Teil der fossilen Brachiopoden war wie die meisten lebenden durch einen Stiel an irgendein Substrat, meist wohl direkt an den Meeresboden, geheftet. Die sich hieraus für den Gesamtkörper des Tieres ergebende, wenn auch beschränkte, Bewegungsmöglichkeit ist in der bei Brachiopoden vorherrschenden bilateralen Symmetrie des Körpers ausgedrückt. Unterdrückung des Stieles führt entweder zu freier Lebensweise — die Formen liegen lose auf dem Meeresgrund — oder zum Festwachsen mittels des Wirbels der ventralen Klappe oder auch mittels hohler Schalenstacheln. Freilebende Formen bleiben meist bilateral symmetrisch. Festwachsen mit der Schale selbst oder durch Fortsätze führt, analog wie bei anderen Tiergruppen, zur Asymmetrie (Fig. 1): Das ist der Fall bei vielen paläozoischen †[1]) Strophomeniden, † Productiden, bei † Richthofenien („Coraliopsiden" W. Waagen), bei Thecidiiden, Craniiden, seltener bei † Spiriferiden. Durch solches Festwachsen werden die an und für sich schon vom Substrat beeinflußten Körper zu wesentlichen Formänderungen gedrängt. In Gebieten schnellerer Sedimentaufhäufung z. B. werden die Tiere gezwungen, um dem Begrabenwerden zu entgehen, die festgewachsene Wirbelregion zu strecken, ihre Ventralklappen schneller hoch aufzubauen. Dadurch entstehen Konvergenzformen bei Angehörigen sonst ganz verschieden struierter Gruppen: so gleicht die Spiriferacee † Thecospira aus der alpinen Trias auffallend festgewachsenen Thecidiumarten. Durch Festwachsen können die Ventralklappen Kegel- oder Rübenform gewinnen: † Richthofenia, † Megarhynchus, †Scachinella, †Thecospira, †Bittnerula, Thecidium, während die dorsalen Armklappen flach, deckelartig den

---

[1]) Ein † vor einem Gruppen-, Gattungs- oder Artnamen bedeutet: nur fossil bekannt.

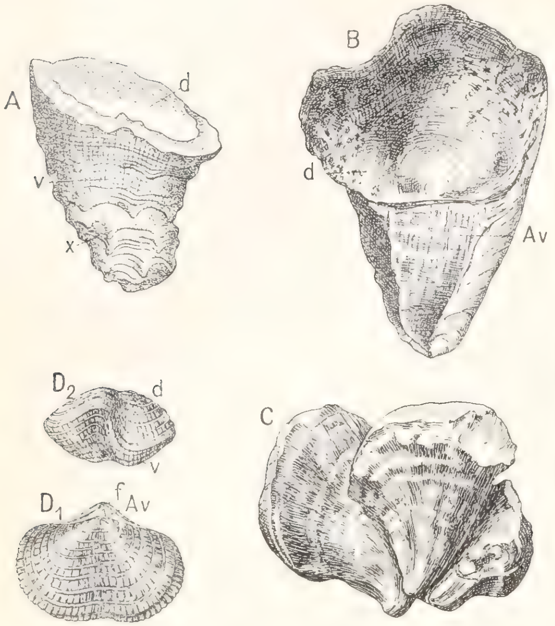


Fig. 1. A—C Durch Festwachsen asymmetrisch gewordene Brachiopoden: A †Richthofenia Lawrenciana de Kon. sp. Perm; Indien. Nach Waagen. B. †Megarhynchus Marii. G. G. Gemm. Perm; Sizilien. Nach Gemmellaro. C †Meekella eximia Eichw. sp. Gruppe von drei aneinandergewachsenen Individuen. Obercarbon; Donezgebiet. Nach Yakowlew. D_1 D_2 Gestielte, asymmetrisch gewordene Form: †Streptis Grayi Dav. D_1 Dorsalansicht, D_2 Stirnansicht; vergrößert. Nach Davidson. (Av Ventralarea, d Dorsalklappe, f Stielöffnung, v Ventralklappe, x Stachelansätze.)

ventralen aufliegen. Das ergibt besonders bei †Richthofenia auffallende Anklänge an die Formen von manchen Einzelkorallen (†Omphyma) oder Deckelkorallen und an die Gestalten der †Rudisten unter den Muscheln der Kreidezeit. Die Konvergenz bleibt aber eine unvollkommene, wenn auch bei dem Brachiopoden Richthofenia in der festgewachsenen Klappe als Begleiterscheinung schnelleren Aufwärtswachsens ganz wie bei einem †Hippuriten blätterige Querböden produziert werden (Fig. 26a). Die Asymmetrie bleibt wesentlich auf die Ventralklappe beschränkt, die dorsale bleibt deutlicher bilateralsymmetrisch. Das resultiert aus der Lage der Symmetrieebene zum Tierkörper oder zu den Schalen und aus der Bewegungsrichtung der beiden Klappen gegeneinander, welche durch Festwachsen der einen Klappe gar nicht oder nur wenig beeinflußt wird. †Richthofenia erhöht ihre Ventralklappe ± in der Richtung der Symmetrieebene; der Hippurit erhöht seine rechte Klappe senkrecht zur ursprünglichen Symmetrieebene. †Richthofenia bewegt wie jeder „artikulate" Brachiopode die dorsale Schale klappend gegen die ventrale in der Richtung der Symmetrieebene; der Hippurit konnte seine linke Deckelklappe nur entweder senkrecht zur ursprünglichen Symmetrieebene oder ein wenig drehend ihr parallel verschieben. Auch bei den unregelmäßigst gewordenen Richthofenien ist der Tierkörper nicht gezwungen, solche Verlagerungen gegen die Schale vorzunehmen, wie sie aus den Schalen von †Hippurites z. B. nach dem Austritt der Sifonen durch die dort linke Klappe hindurch für so umgeprägte Muscheln von Steinmann als notwendig oder wenigstens wahrscheinlich hingestellt werden. Bei festgewachsenen Craniiden, deren schloßlose Schalenklappen nach anderen Prinzipien gegeneinander bewegt werden als z. B. die der schloßtragenden †Richthofenien begegnet uns Asymmetrie der Schalen häufig; sie ist meist deutlich als vom Substrat abhängig zu erkennen.

Auch die mittels eines Stieles angehefteten Formen können asymmetrisch werden. Das hat Yakowlew jüngst an einzelnen Beispielen von †Spiriferiden besonders betont. Häufig produzieren die lacunosen Rhynchonellen asymmetrische Formen: die Wulst-Sinusbildung der Schalen rückt aus der Mediane zur Seite. Aehnliches zeigt die silurische Strophomenide †Streptis (Fig. 1D). Zum Teil sind diese Asymmetrien verständlich als Folgen behinderten normalen Wachstums durch die Umgebung, Anschmiegen an das Substrat (bei manchen durch einen sehr kurzen Stiel angehefteten Disciniden), an eng benachbarte Geschlechtsgenossen. Zum Teil mögen bei Riffbewohnern Strömungsverhältnisse wohl auch eine Rolle als formbeeinflussend spielen.

Die Art und Weise der Anheftung und die daraus sich ergebenden Wachstumsverhältnisse, besonders die Größenänderungen in der Wirbel- und Arealregion der Ventralklappe können nicht nur zu Konvergenzen bei einander fernstehenden Formen, sondern ebenso zur Divergenz sehr nahestehender Arten führen. Dadurch werden Gattungs- und Artgrenzen unsicher. Yakowlew hat das an Beispielen von †Spirifer und †Spiriferina erläutert, aus denen zu verschiedenen Zeiten sogenannte †Cyrtina-Formen hervorgingen.

Sehr auffallend ist bei den Brachiopoden die besonders häufige Wiederkehr gleicher oder wenigstens sehr ähnlicher Formen bei Angehörigen verschiedenster Stämme oder Gruppen. Solche genetisch zusammenhang losen Formgleichheiten, Konvergenzen, be weisen hier wie bei anderen Organismen, daß die Zahl der Formmöglichkeiten keine unbegrenzte ist. Bei vielen Konvergenzen der Brachiopoden ist die Ursache ersichtlich:

Einfluß der Umwelt auf die Wachstumsverhältnisse des Körpers. Das zeigen außer den vorhin genannten Beispielen die Formgleichheiten verschiedener Gruppen am gleichen Wohnsitz, wie solche M. Semper aus dem unterpermischen Fusulinenkalk von Sizilien beschrieb. Bei der Formgleichheit der triadischen Spiriferacee †Plicigera trigonella und der jurassischen Terebratulacee †Trigonella Fleuriausa (Fig. 2), welche

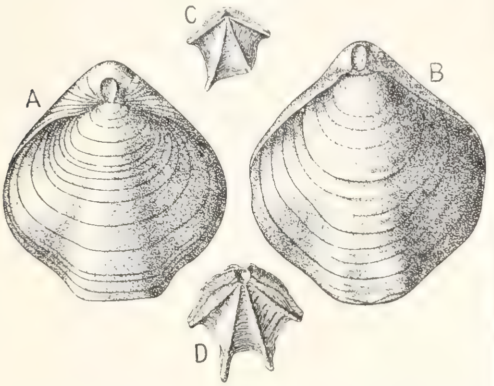


Fig. 2. Konvergenzformen von Spiriferaceen (A, C) zu Terebratulaceen (B, D). A. †Athyris (Seminula) subtilita Hall, Obercarbon; Kansas City, Missouri. Nach Hall und Clarke. B. Terebratula †subsella Leym. Oberer Jura; Boulogne. Nach P. de Loriol. C. †Plicigera (Tetractinella) trigonella Schloth. sp. Muschelkalk; Recoaro, Ober-Italien. Original. D. †Trigonella Fleuriausa d'Orb. sp. Oberer Jura, Kimmeridge; Lauenstein, Hannover. Original.

Formgleichheit übrigens häufiger wiederholt wird, könnte man auf die gleiche zwingende Ursache schließen: notwendig gewordene Versteifung der Schalen durch Rippenspangen. Wenn bei der silurischen Orthide †Bilobites biloba und der jurassischen Terebratulide †Pygope Aspasia eine tiefe Bucht in der Stirn die Schale zu einer zweiflügeligen macht, so kann man bei beiden nichtverwandten Formen wohl auf einseitige Vergrößerung des Armapparates schließen. Die Formgleichheit stark gewölbter Schalen bei †Athyris, †Merista, †Meristella und Terebratuliden deutet auf gleichartige starke Vergrößerung des Armapparates hin. Viele andere Konvergenzen bleiben in ihren Ursachen dunkel: die gleiche Gestalt bei manchen silurischen †Orthiden, der triadischen †Rhynchonellina und känozoischen Megerleen; der permischen †Dielasma Latouchei und der tithonischen †Pygope; der Pentameracee †Amphigenia und der Terebratulacee †Rensselaeria u. v. a. m.

β) Wölbung der Schalen (Fig. 3 u. 20). Vorwiegend sind auch die Schalen der

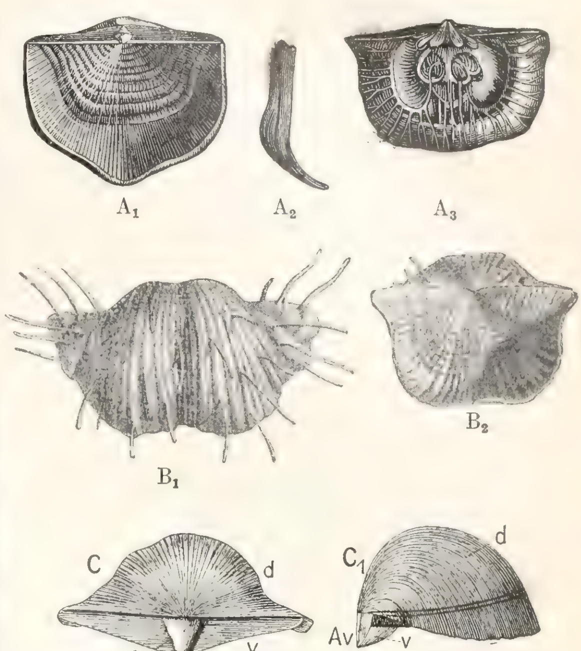


Fig. 3. Konvex-konkave und resupinate Brachiopoden. A. †Leptaena rhomboidalis Wahlbg. sp. Obersilur; Gotland 1. Dorsalansicht, 2. Querschnitt, 3. Innenseite der Dorsalklappe mit Eindrücken der Mantelsinus. Aus Zittel. B. †Productus costatus Sow. Untercarbon; Schottland. 1. Ventral-, 2. Dorsalansicht. Aus v. Stromer. C. †Strophomena Wisconsensis Whitf. Untersilur; Wilmington, Illinois. C auf dem Wirbel, C_1 im Profil gesehen. d Dorsalklappe, δ Deltidium, v Ventralklappe, Av Ventralarea. Nach Halle und Clarke.

fossilen Brachiopoden bikonvex, und meist ist die ventrale Stielklappe die stärker gewölbte. Bei vielen Strophomenaceen, bei den †Leptaeniden, †Productiden, einzelnen Thecidiiden und bei den † Koninckiniden unter den †Spiriferaceen wird die Dorsalklappe konkav, sie liegt wie in die häufig sehr stark gewölbte Ventralklappe tief eingeschmiegt; dann bleibt wie bei †Plectambonites, †Leptaena, †Productus, †Koninckiniden ein nur äußerst enger Raum für den Weichkörper übrig. Dieses Verhältnis findet sich besonders häufig bei solchen Formen, die die Anheftung durch den Stiel aufgaben und frei lebten oder, wie viele †Productus, nur mit Stacheln verankert auf dem Meeresgrunde lebten. Zumeist werden die konvex-konkaven Formen wohl die gewölbte Klappe nach oben gekehrt haben; wenigstens würden so die Tiere Strömungswiderstände leichter zu überwinden vermocht haben, als in umgekehrter Lage. Eine größere Anzahl von †Strophomeniden und †Orthiden, einige †Atrypiden erwerben erst mit

ziemlicher Größe eine Aenderung der Wölbungsverhältnisse dadurch, daß die Ventralklappe der anfangs bikonvexen oder konvexplanen Formen konkav wird. Hall und Clarke meinen, diese Formen würden „resupinat“ durch schnelleres randliches Wachstum der Dorsalklappe; natürlich, aber die Bedingung hierfür kann sich doch nur aus Stellungsveränderungen zum Zweck besseren Ueberwindens von Strömungswiderständen ergeben.

γ) Schalenränder. Die Seiten- und Stirnränder, die Kommissuren der Klappen, schließen mit Ausnahme von Lingula, die an der Stirn klaffen kann, dicht aneinander. Zwei eigenartige Ausnahmen bieten die permischen † Oldhamina (Fig. 28) und † Lyttonia. Die dorsalen Armklappen sind hier durch zahlreiche von den Seitenrändern gegen die Mitte ziehende Spalten tief geschlitzt; in der Mittellinie kann noch ein Stirnschlitz vorhanden sein. Das Zusammenstoßen der Kommissuren ist hier also vielfach unterbrochen. Das Fremdartige wird wenigstens bei †Lyttonia verständlich, wo die beiden Klappen unbeweglich miteinander verbunden sind: Zutritt von Wasser an die Arme ist hier nur durch Schalenschlitze möglich.

Bei den meisten Schloßlosen und bei „cincten“ Terebratulaceen wie † Spiriferaceen liegen Seiten- und Stirnränder in einer Ebene. Sonst sind dorsale und ventrale Auf- und Abbiegungen der Ränder sehr häufig, denen radial gerichtete Falten und Rinnen entsprechen. In systematischer Hinsicht wird bei vielen Schloßtragenden besonders viel verwertet eine breite mediale Falte in der Stirn der einen Klappe, ein „Wulst“, dem in der anderen Klappe eine Furche, der „Sinus“, entspricht. Wulst-Sinus können sekundär wieder gefältelt sein — z. B. „biplikat“ bei Terebratulaceen —; oft trägt — wie bei vielen † Spiriferiden — der Wulst-Sinus eine andere Skulptur als die Seitenteile der Schalen.

δ) Schalskulpturen. Dem Schalenwachstum entsprechend ordnen sich die Skulpturelemente teils konzentrisch, meist exzentrisch um den Schalenanfang resp. vor und seitlich von ihm: Anwachsstreifen, abstehende Lamellen (†Athyris, †Atrypa), teils radial: Falten, Furchen, Rippen. Unter den Stachelbildungen (Acanthothyris, Chlidonophora, †Spirifer, † Atrypa, †Productidae) fallen namentlich bei Productiden hohle, mit dem Hohlraum der Schale in Verbindung stehende Stacheln auf, die wachsend vielfach zur Verankerung, zum Teil direkt zum Festwachsen dienen.

ε) Schalstrukturen. Der Schalenaufbau fossiler Formen ist dem der lebenden entsprechend (s. den zoologischen Artikel „Brachiopoda“). Reine Kalkschalen stehen nicht am Anfange des Stammes, sondern gehen aus chitinös-kalkigen und phosphatischen hervor. In welchen Beziehungen die Strukturverhältnisse: dicht, faserig, punktiert bei Kalkschalen zu einander stehen, hat sich noch nicht genügend feststellen lassen.

2b) Schloß. Wie bei den lebenden, so finden wir auch bei fossilen Brachiopoden die Scheidung in schloßlose — Ecardines, Inarticulata — bei denen die Bewegungsrichtung der Klappen lediglich durch Muskeln reguliert wird, und in schloßtragende — Testicardines, Articulata — bei welchen die Bewegungsrichtung der Klappen durch einen aus Zähnen, Zahngruben und Schloßfortsatz bestehenden Schloßapparat in der Ebene der Symmetrie fixiert wird.

Soweit erkennbar, existiert keine direkte phylogenetische Ueberbrückung der Scheidung zwischen Ecardines und Testicardines. Auch die altkambrische Gattung † Kutorgina (Fig. 19), bei der Schuchert und Matthew Andeutung von Zähnen in der Ventralklappe fanden, und die von den einen zu den Ecardines, von anderen an die Basis der Testicardines gestellt wird, kann bislang nicht einwandfrei als die Mittlerin zwischen Schloßlosen und Schloßtragenden bewiesen werden. Daß aber die Richtung zur Ausbildung eines Schloßapparates auch bei Ecardinen existiert, und Schloßbildung mehrfach erworben wird, beweist besonders deutlich die dickschalige Obolacee †Trimerella. Namentlich an Gotländer Exemplaren der †Trimerella Lindströmi Dall (Fig. 14) zeigt der Hinterrand der Ventralklappe seitlich plumpe niedrige Zähne, die in entsprechende Gruben der Dorsalklappe greifen; ferner trägt der Hinterrand der Dorsalklappe eine quergestellte plumpe Protuberanz, die gegen die Ventralklappe gerichtet einem Schloßfortsatz ähnelt. Trimerella zeigt — wie ähnlich auch die ihr verwandte kambrische Gattung †Neobolus (Lakhmina) Anfänge von Schloßbildung, bedeutet aber stammesgeschichtlich keinen Uebergang von Inartikulaten zu Artikulaten, sondern lediglich eine Konvergenz gegen die letzteren. Analog sind die Vorkommnisse von Schloßbildungen bei †Barroisella, †Tomasina, †Spondylobolus, †Trematobolus, d. i. bei Angehörigen ganz verschiedener Gruppen von „Ecardines“ zu bewerten.

Der Schloßapparat der Testicardines kann mehrfach dadurch modifiziert werden, daß die Zähne der Ventralklappe ebenso wie die in eine Schloßplatte eingesenkten Zahngruben der Dorsalklappe durch, der Symmetrieebene mehr oder weniger parallele, Kalkblätter gestützt werden: Zahnplatten und Zahnstützen. Diese können oft weit nach vorn in den Schalenraum fortsetzen und den Charakter von Septen annehmen: †Spirifer, †Pentamerus. Bei letzterem (Fig. 4) ziehen sie bis in die Nähe der Stirn, halbieren fast vollständig den Schalenraum. Die ventralen Zahnplatten können gegen die Schalenwand

und die Stirn hin zu einer gehöhlten Querplatte, Spondylium (Fig. 5), zusammenfließen (†Orthisina, †Pentamerus) oder durch eine gewölbte Platte verbunden sein (†Merista) oder auch nur die Umwallung einer Muskelgrube bilden, ein Prospondylium (Fig. 22D, ps) (†Orthidae, †Strophomenidae, †Leptaenidae).

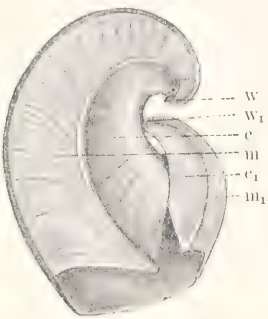


Fig. 4. †Pentamerus (†Conchidium) Knighti Sow. Linke Hälfte beider Klappen. W, W_1 Wirbel der Ventral- und Dorsalklappe, c zu einem Spondylium ausgezogene, riesige Zahnplatte der Ventralen, auf das Medianseptum m gestützt, c_1 Zahnstütze der Dorsalen, m_1 Medianseptum der Dorsalen. Ludlow, Obersilur; England. Aus v. Stromer.

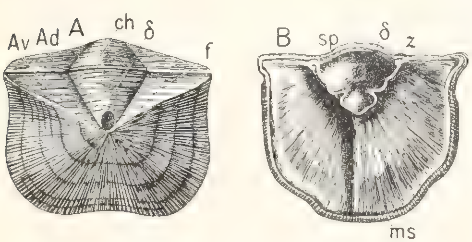


Fig. 5. †Clitambonites (†Orthisina) anomala Schloth. sp. Untersilur; Rußland. Nach Hall und Clarke. A auf dem Wirbel der hochgewölbten Ventralen gesehen. B Innenansicht der Ventralen. Av Ventral-, Ad Dorsalarea, ch Chilidium, δ Deltidium, f Stielloch, ms Medianseptum, auf welche das Spondylium sp gestützt ist, das aus den zusammenfließenden Zahnplatten z hervorgeht.

Sie werden im ersteren Falle meist durch ein auf der Schaleninnenseite stehendes Medianseptum in der Symmetrieebene gestützt. Die Ausbildung von Spondylien, an die sich Muskeln heften, wird besonders bei hochgewölbten Formen und solchen mit weit ausgedehnter Area der Ventralklappe gefunden. Yakowlew sieht in der starken Wölbung oder in der Größe der Area der Ventralklappen geradezu die Ursache der Spondyliumbildung: durch sie wird übermäßiger Verlängerung der Muskeln vorgebeugt. Funktionell den Spondylien der Testicardines entsprechende Bildungen kommen auch bei Ecardines vor: die sich über die Innenfläche (hier beider Klappen!) erhebenden, gewölbten Querplatten bei †Trimerelliden (Fig. 14C) und †Lingulasmatiden.

Der zwischen die Zähne der Ventralklappe greifende Schloßfortsatz der dorsalen, an den die Oeffnermuskeln geheftet sind, ist gewöhnlich kurz, klein; bei Rhynchonella und manchen Terebratulacea fehlt er ganz. Erheblichere Größe erreicht er bei vielen Formen mit hochgewölbter Ventralklappe (Fig. 6, p). Bei dem dickgeblähten, sehr groß-

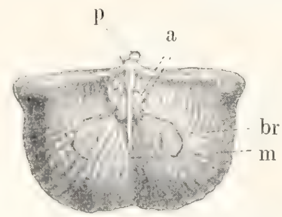


Fig. 6. †Productus costatus Sow. Unterkarbon; Schottland. Aus v. Stromer. Innenseite der konkaven Dorsalklappe. a Eindrücke der Schließmuskeln, br „Armleisten", m Medianseptum, p Schloßfortsatz.

wüchsig werdenden †Stringocephalus (Fig. 46) kann der distal gespaltene, das Medianseptum der Ventralklappe umgreifende Schloßfortsatz stattliche Dicke und eine Länge von einigen Zentimetern erreichen. Auch bei Strophomenaceen, besonders bei stark konvex-konkaven Formen und solchen mit massig ausgebildeter Wirbelregion kann (und muß) der hier gewöhnlich gespaltene Schloßfortsatz größer werden: dadurch wird übermäßiger Verlängerung der Oeffnermuskeln begegnet. Der Fortsatz kann bei fossilen Formen in einer Area, ähnlich der in der Ventralklappe vom Wirbel zum Schloßrand ziehenden, durch eine dreieckige Medianöffnung hervortreten. Diese dem Delthyrium der Ventralklappe gleichsehende, jedoch nicht vom Stiel zum Durchtritt benutzte, Oeffnung wird häufig durch ein, wie ein Deltidium geformtes Schalenstück, das Chilidium (Fig. 6 und 23C), überwölbt, welches auch den Schloßfortsatz gegen außen mehr oder weniger verdeckt.

Akzessorische Schloßbildungen wurden mehrfach beobachtet. Bei dem karbonischen †Spirifer increbescens durchziehen feine zum Rande senkrechte Röhrchen die Area, sie erzeugen am Schloßrand der Ventralklappe eine Reihe kleiner Vorsprünge, denen am Gegenrand der Dorsalklappe Vertiefungen entsprechen. Das ist morphologisch einem taxodonten Muschel-

schloß nicht unähnlich. Akzessorische Zähnelungen kommen auch am Schloßrande von †Chonetes, †Strophonella, †Stropheodonta, †Leptostrophia vor, d. h. bei Formen mit besonders langem geradem Schloßrande, deren Muskulatur, dem geringen Körperraum entsprechend, nur schwach gewesen sein kann.

2c) Stielöffnung und Deltidialbildungen. Besonderer Wert für systematische Unterscheidungen und stammesgeschichtliche Zusammenhänge der Brachiopoden ist dem Verhalten des Stieles zu den Schalen beizumessen, Verhältnisse, welche es Beecher gestatteten, wichtige Parallelen zwischen der Ontogenie einzelner Arten und fossilen Formengruppen zu ziehen.

Wo ein Stiel ausgebildet ist, oder in der Jugend vorhanden war, herrscht das Prinzip, den Austritt des Stieles gegenüber bestimmten Stellen der Schale, speziell der Ventralklappe, zu fixieren. Bei den primitivsten altkambrischen †Rustella, †Micromitra (Paterina), †Mickwitzia, deren Schalenformen der embryonalen Schalenanlage, dem Protegulum z. B. bei der lebenden Cistella, am meisten ähnelt, tritt der Stiel zwischen den klaffenden Hinterrändern beider Klappen aus, greift dabei mehr oder weniger gegen den Wirbel hin in die Ventralklappe ein. Bei den primitiven altpaläozoischen †Obolacea (Fig. 13) wird die Fixierung der Austrittsstelle dadurch bestimmter, daß in beiden Klappen in einer Arealregion vor und unter den Wirbeln eine mediane Rinne — in der Ventralklappe die tiefere — herausgebildet wird. Weitere Fixierung wird dadurch herbeigeführt, daß der Stiel durch einen in den Hinterrand der Ventralklappe greifenden schmalen oder mehr oder weniger dreiseitigen Schlitz, das Delthyrium, austritt. Dieses kann bis in den Wirbel vorgreifen(selten, bei †Schizambon, †Trematobolus, †Leptaena rhomboidalis kann der Stiel vor dem Wirbel austreten). Meist liegt das Delthyrium in einer mehr oder weniger deutlich dreiseitig umgrenzten Fläche, die vom Wirbel zum Hinterrand zieht: die „Area“ bei Schloßtragenden, falsche „Area“ bei Schloßlosen. Das Delthyrium kann in seiner ganzen Länge offen bleiben: bei Discinisca, bei manchen †Orthiden, †Spiriferiden, oder es kann teilweise bis ganz durch Kalkausscheidungen, Deltidialbildungen, geschlossen werden, wie bei den meisten Brachiopoden. Dabei kann in verschiedener Lage zwischen Wirbel und Hinterrand, oft im Wirbel selbst, ein Foramen, Stielloch, für den Stielaustritt offen bleiben. Bei vollständigem Verschluß des Delthyriums hört die Anheftung des Tieres durch den Stiel natürlich auf, und die Schale liegt entweder frei auf dem Meeresgrunde, wie bei vielen paläozoischen Typen, oder sie wächst mit der einen, der Ventralklappe fest, wie z. B. bei der lebenden Crania.

Der Verschluß des Delthyriums wird bei manchen Inartikulaten wie †Orbiculoidea, †Acrothele, †Acrotreta, †Siphonotreta und Verwandten durch Zusammenschließen des schalebildenden Mantels hinter dem Stiel und Foramen herbeigeführt. Dabei kann der Stiel durch eine in die Schale ragende Röhre umschlossen werden: †Siphonotreta (Fig. 16). Bei manchen Inartikulaten mit „falscher Area“ ist zwischen Wirbel oder Foramen und Hinterrand eine dreiseitige gewölbte Fläche (†Micromitra, †Acrothele), oder eine mit Medianrinne versehene (†Acrotreta, †Conotreta) ausgebildet, die häufig als Deltidium oder Pseudodeltidium bezeichnet wird. Bei Discinaceen kann der Schlitz außerdem noch vom Wirbel gegen hinten durch eine vom Stiel erzeugte Schalenausscheidung, das Listrium (Fig. 7),



Fig. 7. †Schizocrania filosa Hall. li Listrium in dem ungewöhnlich weiten Delthyrium der Ventralklappe. Untersilur; New York. Nach Hall und Clarke.

eingeengt werden, zugleich wird der Stiel dadurch gegen den Hinterrand gedrängt.

Bei vielen, namentlich paläozoischen, Artikulaten wird das Delthyrium durch eine einheitliche, dreiseitige Platte ganz oder bis auf ein meist kleines Foramen geschlossen: Strophomenacea, †Pentameracea e. p. Für diese Platte hat sich die Bezeichnung Pseudodeltidium eingebürgert; sie ist mit Davidson, Beecher, Clarke, Schuchert besser als Deltidium zu benennen. Die Ontogenie der lebenden Lacazella (Thecidium) mediterranea ergibt, daß das hier vorhandene Deltidium auf ein vom Stielteil der Larve ausgeschiedenes Schalenstück zu beziehen ist, welches in dorsaler Lage entsteht und dann mit der ventralen Embryonalschale verwächst. Diese Beobachtung wurde von Beecher auf die Deltidia der fossilen Strophomenacea und Pentameracea übertragen, bei denen das Deltidium unpunktiert ist, wenn die Schalen sonst punktiert sind: bei denen es also dann nicht vom Mantel, wie die Schalen, sondern wahrscheinlichst wie bei Lacazella mediterranea vom Stiel ausgeschieden wird. Das Deltidium kann übrigens häufig bei Formen fehlen, deren Verwandte es besitzen; in solchen Fällen wird meist Resorption angenommen.

Bei den Rhynchonellaceen und Terebratulaceen wie bei vielen †Spiriferaceen wird das Delthyrium bis auf ein gerundetes, im Wirbel oder unter ihm liegendes

Foramen durch vom Mantel ausgeschiedene und daher wie die Schalen aufgebaute Deltidialplatten (Fig. 8) geschlossen, die

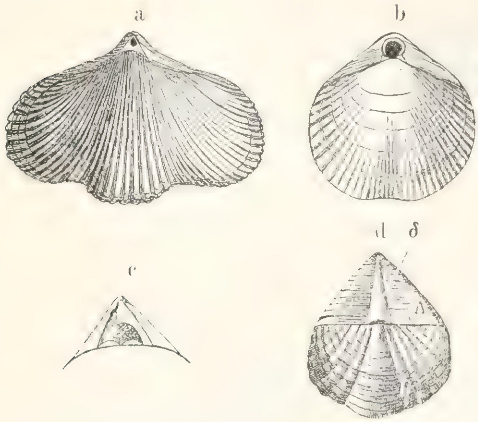


Fig. 8. Deltidialbildungen. a) Deltarium amplectens bei Rhynchonella †vespertilio Brocchi. Obere Kreide; Touraine, Frankreich. b) Deltarium discretum bei Terebratella dorsata Lam. sp. Rezent; Chile. c) Deltarium discretum (untere Plättchen) a Beginn eines Syndeltarium (Platte über und seitlich von den Foramen) bei †Stringocephalus Burtini Defr. sp. Mitteldevon; Eifel. d) Syndeltarium δ im Delthyrium der Ventralarea A bei †„Cyrtina" heteroclyta Defr. sp. Mitteldevon; Eifel. Aus Zittel.

entweder von den Seiten oder dem Hinterrande her gegen die Mitte wachsen: das Deltarium (Deltidium, Deltidialplatten verschiedener Autoren[1]). Die Deltidialplatten können getrennt bleiben: Deltarium discretum bei Terebratella und Verwandten, †Atrypa u. a. m.; sie stoßen unterhalb des Foramens zusammen: Deltarium sectans bei den meisten Terebratulaceen; sie umwachsen das Foramen allseitig: Deltarium amplectens bei Rhynchonellaceen. Die Deltaria beginnen stets als discreta. Uebrigens können die Deltidialplatten nahtlos zu einer einzigen, dann einem Deltidium gleichenden Platte verwachsen, dem Syndeltarium (Pseudodeltidium auctorum), wie das teilweise bei †Stringocephalus, vollkommen bei vielen †Spiriferidae (Fig. 8d) vorkommt. Dabei kann in diesem Syndeltarium eine Oeffnung für den Stieldurchtritt bleiben, die unter Umständen schief hindurchsetzt (†Cyrtina) und wohl auch in eine röhrenförmige Kalkausscheidung im Innern der Schale hinüberführt (bei †Stringocephalus). Eine ähnliche, in Verbindung mit sekundären, kallösen Kalkausscheidungen im Delthyrium bei †Syringothyris vorkommende, auf der Ventralseite gespaltene Rohrbildung wird als Syrinx (Fig. 9) bezeichnet.



Fig. 9. Syrinxbildung bei †Syringothyris typa A. Whinch. Karbon; Burlington, Iowa. Die Ventralklappe ist zerbrochen; man sieht gegen den Delthyrialspalt auf die Syrinx sy. Nach Hall und Clarke.

Selten, wie bei den lebenden Megathyrinen, der wohl reduzierten Terebratulacee Platidia und bei †Porambonites kann die Stielöffnung auch bei Testikardinen in den Hinterrand der Dorsalklappe eingreifen.

Die bei manchen Spiriferaceen (†Athyris — Fig. 35B, C — †Atrypa), bei der Pentameracee †Amphigenia, bei manchen fossilen Rhynchonella, †Rensselaeria (Fig. 10b), auch bei einzelnen Strophomenaceen (†Leptaena, †Stropheodonta) beobachtete Durchbohrung oder Schlitzung des Wirbels in der Dorsalklappe oder der Schloßplatte kann nicht als Stieldurchtrittsstelle gedeutet werden: Oehlert und Beecher sehen hierin ein Foramen für den Austritt eines bei diesen Formen nach hinten gerichteten Afters. Ließe sich diese Deutung bestätigen, so ergäbe sie für die genannten Formen eine in bezug auf das Darmsystem primitive Organisation wie bei Crania d. h.: auch die schloßtragenden Brachiopoden der Vorzeit mögen wenigstens zum Teil eine distinkte Afteröffnung besessen haben.

2d) Armgerüste. Als Stütze für die fleischigen Arme produzieren die meisten Testicardines in der Dorsaklappe ein kalkiges Armgerüst (Brachidium), dessen Besitz und Ausbildung namentlich von W. Waagen und Zittel für die Systematik der Testicardines zugrunde gelegt wurde.

Die einfachste Form des Armgerüstes wird, bei den Rhynchonellaceen, †Pentameraceen und manchen †Orthiden, durch Crura gebildet. Zwei einfache, von der Schloßplatte ausgehende Kalkspangen oder -haken ziehen gegen die Stirn. Sie sind entweder ganz getrennt oder verschmelzen proximal zu einem „Cruralium". Meist sind sie kurz, nur selten, wie bei †Rhynchonellina, erreichen oder überschreiten sie die halbe Schalenlänge (Ancistropegmates Gerüst, vgl. Fig. 9 im zoologischen Artikel „Brachiopoda").

Komplizierter sind die Gerüste der Terebratulacea und †Spiriferacea; bei den ersteren sind an die Crura schleifenförmige Kalkbänder geheftet (ancylopegmat), bei den

[1]) Um der Verwirrung in bezug auf den Gebrauch der Ausdrücke Deltidium, Deltidialplatten, Pseudodeltidium zu begegnen, empfiehlt es sich, wie hier, „Deltidium" auf die vom Stiel ausgeschiedene einheitliche Platte im Delthyrium zu beschränken, den zweiplattigen Delthyriumverschluß, der vom Mantel ausgeht, mit Clarke als „Deltarium" zu bezeichnen, und die ein heitliche, aus der Verschmelzung der beiden Hälften des Deltarium hervorgehende Platte als „Syndeltarium" zu benennen.

letzteren in Spirakegeln aufgewundene (helicopegmat).

Das vielfach variierte Schleifengerüst der Terebratulacea (Fig. 10) zeigt in seiner

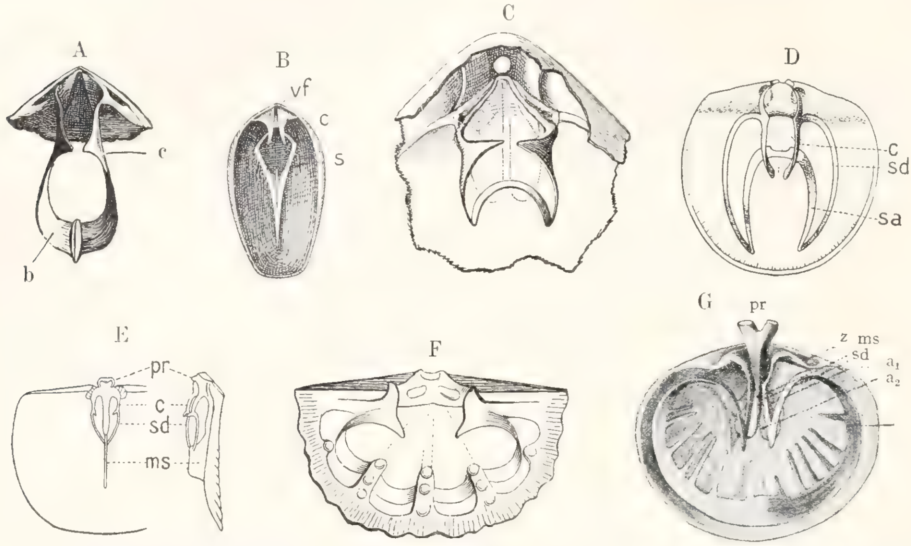


Fig. 10. Schleifenförmige, ancylopegmate Armgerüste. 1. Centronellid. A †Centronella glansfagea Hall. B †Rensselaeria marylandica Hall. 2. Terebratulid. C †Dielasma elongatum Schloth. sp. 3. Megalanterid D †Megalanteris Archiaci Dav. 4. Tropidoleptid. E †Tropidoleptus carinatus Conr. (rechts Seitenansicht). 5. Megathyrid. F Megathyris decollata Chem. 6. Stringocephalid G †Stringocephalus Burtini Defr. sp. a_1, a_2 Eindrücke der Schließmuskeln; b vordere Querbrücke; c Crura; ms Medianseptum; pr Schloßfortsatz; s Schleife des Armgürtels; sa aufsteigender, sd absteigender Ast; vf Viszeralforamen; z Zahngrube. A, C, F aus Zittel, B, D, E nach Hall und Clarke, G aus v. Stromer.

einfachsten Gestalt an die Crura geheftete Kalkbänder, die in leichter dorsaler Biegung oder Knickung gegen vorn ziehen, dann gegen die Mitte in breiter (†Centronella) oder noch gegen vorn ausgezogener Brücke (†Rensselaeria) zusammenfließen (centronellid, Fig. 10A, B).

Dieser älteste und Grundtypus wird umgeformt. Von den Crura ziehen kurze Kalkbänder gegen die Stirn, biegen in ± scharfem Knick gegen die Mitte um und bilden distal eine schmale, in ventraler und rückwärtiger Richtung gebogene Querbrücke (terebratulid, Fig. 10C): †Dielasma, †Glossothyris, †Pygope, Terebratula, Lyothyrina (vgl. Fig. 10 im zoolog. Teil). Werden noch die vorderen Crurenecken durch eine Querbrücke verbunden, so hängt an den Cruren eine kleine Ringschleife: Terebratulina, Discolia.

Die zur Stirn ziehenden „absteigenden" Gerüstäste werden lang, reichen bis über die halbe Schalenlänge, biegen ventral und nach hinten um zu „aufsteigenden" Aesten, die mehr oder weniger weit hinten in schmaler Querbrücke zusammenfließen (megalanterid, Fig. 10D): †Megalanteris, †Cryptonella, †Harttina.

Parallelgruppen dieser Gerüsttypen entstehen dadurch, daß die Schleife dauernd oder nur in Jugendstadien in Verbindung mit einem Medianseptum der Dorsalklappe tritt. So ist bei †Tropidoleptus das kurze centronellide Gerüst in seinem distalen Teil auf ein Septum gestützt (tropidoleptid, Fig. 10E). Und besonders vielfältig wird der megalanteride Typus bei meso- und känozoischen Terebratelliden (Waldheimiiden) durch Kombination mit einem Medianseptum variiert (terebratellid, Fig. 11). Hier können die „absteigenden" Aeste durch ein vom Medianseptum getragenes Querjoch verbunden sein: Terebratella, Mühlfeldtia, †Kingena, Terebratalia; seltener geht ein zweites Joch zu den „aufsteigenden" Aesten: Laqueus. Durch Resorption des Joches kann die Bindung an das Septum bei erwachsenen Formen wieder aufgehoben werden, und es wird der megalanteride Typus wieder hergestellt: Magellania, †Zeilleria, †Aulacothyris. Resorption kann die Schleifen bei erwachsenen Formen ganz unterdrücken — Gwynia, †Zellania — oder sie teilweise verkümmern lassen: Platidia, Bouchardia.

Das meist schmale ancylopegmate Gerüst zeigt weitere Variationen durch Verbreiterung der Schleife. Das ist der Fall bei den

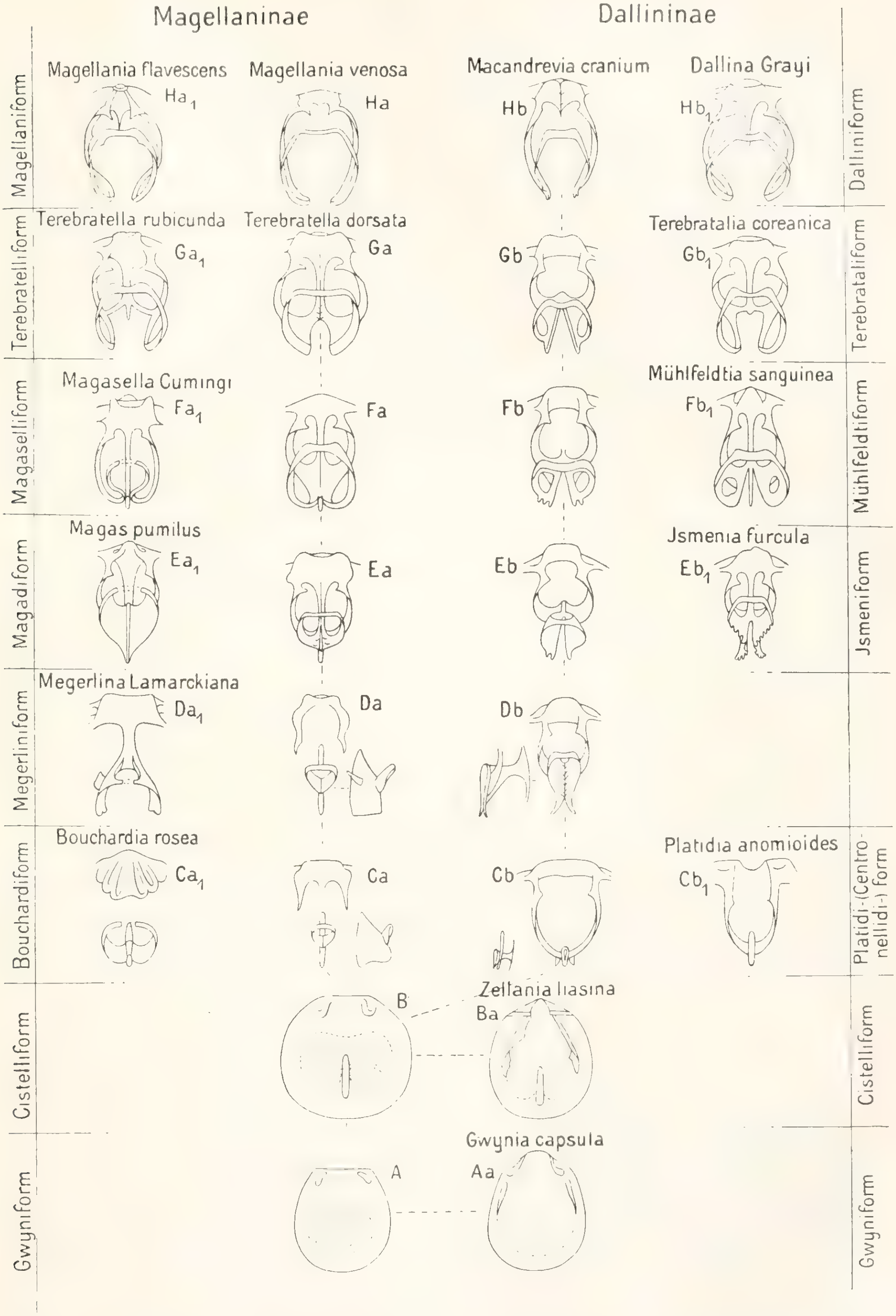


Fig. 11. Entwickelung terebratellider Armgerüste, nach Beecher. A und B gemeinsame Anfangsstadien, A entsprechend Gwynia capsula (Aa), B entsprechend †Zellania liasina resp. einem Jugendstadium von Cistella neapolitana. Ca—Ha weitere Entwickelungsstadien der magellaninen Terebratella dorsata oder Magellania venosa mit den parallelen Endstadien bei Bouchardia, Megerlina, Magas, Magasella, Terebratella, Magellania (Ca_1—Ha_1). Cb—Hb weitere Entwickelungsstadien der dallininen Macandrevia cranium mit den parallelen Endstadien bei Platidia (†Centronella), Ismenia, Mühlfeldtia, Terebratalia, Dallina.

devonischen †Stringocephalus, wo die Schleife von langen Cruren zuerst ventral nach hinten zieht, dann verbreitert den Schalenrändern parallel läuft und dabei nach der Mitte konvergierende dünne Fortsätze produziert (stringocephalid, Fig. 10 G). Bei den meso- und känozoischen Cistella ist die dem Rande parallel laufende einfache Schleife an ein nach vorn liegendes Medianseptum gebunden, bei Megathyris außerdem noch an kurze Seitensepten (megathyrid, Fig. 10F).

Untersuchungen von Deslongchamps, Douvillé, Oehlert, Friele, Beecher zeigten, daß die Entwickelung der komplizierteren Gerüste vom Terebratellidtypus (Fig. 11) nicht als Vergrößerung einer ursprünglich kleinen, von den Crura ausgehenden Schleife vor sich geht. Vielmehr entstehen die „aufsteigenden" Aeste als selbständige Ringschleife an einem anfangs nicht immer mit den „absteigenden" Aesten und der Wirbelregion verbundenen kleinen Medianseptum, sie können erst später unter verschiedenen Umformungen, bei denen Resorptionen eine große Rolle spielen, mit den „absteigenden", von den Cruren ausgehenden Aesten in Verbindung treten. Und weiter stellten Oehlert, Friele, Beecher fest, daß ein terebratellides Gerüst verschiedene Stadien durchläuft, die einer Anzahl von Gattungen als Endformen der Gerüste eignen. So geht das Gerüst von Magellania, durch Stadien wie Gwynia, Cistella, Bouchardia, Megerlina, Magas, Magasella, Terebratella, und Macandrevia passiert Stadien wie Gwynia, Cistella, Platidia (oder †Centronella), Ismenia, Mühlfeldtia, Terebratalia). Die Verwertung dieser Beobachtungen für phyletische Verbindungen ist insofern unsicher, als mehrere der passierten „Stadien" als Definitivgerüste bei nur rezent bekannten Gattungen vorkommen (Gwynia, Bouchardia, Platidia, Megerlina). Und bei diesen ist es nicht bewiesen, daß ihre einfacheren Gerüste persistenten Primitivformen entsprechen.

Sehr mannigfaltig variiert sind auch die als Spiralkegel gebauten Brachidia der †Spiriferacea. Von den Crura steigt rechts und links ein meist einfaches, schmales Kalkband („Primärlamelle") gegen die Stirn und windet sich zu einem Kegel auf, dessen Basis und Spitze sehr verschieden gelagert sein kann. Die symmetrisch liegenden Kegel können zwischen den Primärlamellen durch ein V-förmiges, aber sonst sehr verschieden gestaltetes Joch (Jugum) verbunden sein, das beachtenswerterweise nie mit einem etwa vorhandenen Medianseptum der Dorsalklappe direkt verwächst. Die wichtigsten Typen dieses helicopegmaten (Fig. 12) Gerüstes sind:

Atrypid (oder zygospirid) (Fig. 12a): Die Primärlamelle verläuft absteigend nahe dem Seitenrande, umgibt so meist seitlich die Spiralkegel, deren Basen gegen die Ventralklappe oder schief gegen die Seiten, und deren Spitzen, meist gegen die Mitte der Dorsalklappe gekehrt sind. In verschiedener Distanz von den Crura werden die Primärlamellen durch ein einfaches Joch verbunden; †Atrypa, †Zygospira, †Glassia.

Spiriferid (Fig. 12b): Die Primärlamellen gehen mehr oder weniger parallel, nahe der Mittellinie, dorsal gegen die Stirn und bauen ventral umbiegend Spiralkegel, deren Basen gegeneinander gekehrt, deren Spitzen seitlich (†Spirifer, †Spiriferina, †Uncites) oder gegen hinten in die Wirbelwölbung der Ventralklappe gerichtet sind („Cyrtina"-Formen). Ein einfaches gerades oder V-förmiges Joch kann die Primärlamellen verbinden.

Athyrid (Fig. 12c): Die Primärlamellen steigen von den Crura dorsal erst gegen hinten, biegen dann der Mediane mehr oder weniger parallel zur Stirn und bauen Spiralkegel mit gegeneinander gekehrten Basen und gegen die Seitenränder gerichteten Spitzen. Die Primärlamellen sind durch ein V-förmiges Joch verbunden, das entweder einfach ist, oder seltener nach vorn, meist nach hinten sehr verschieden gestaltete Fortsätze sendet.

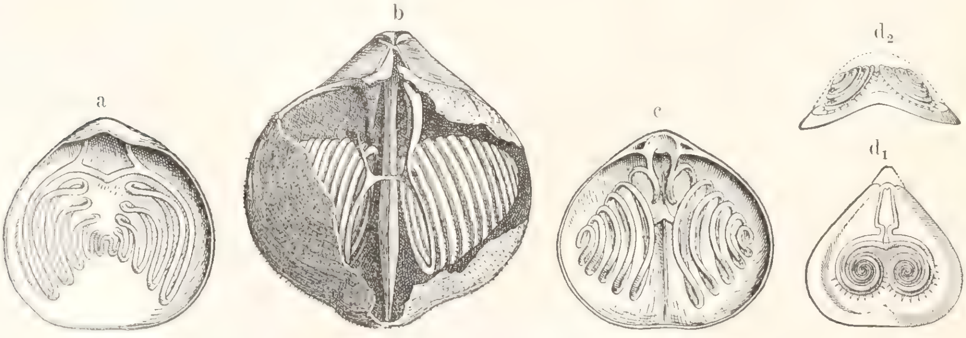


Fig. 12. Helicopegmate Armgerüste. a) Atrypid. †Glassia obovata Sow. sp. b) Spiriferid. †Spiriferina rostrata Sow. sp. c) Athyrid. †Nucleospira pisum Sow. d) Koninckinid. †Amphiclina. 1 gegen die Dorsalklappe gesehen; 2 Stirnansicht, punktiert: Wölbung der Ventralklappe. Aus Zittel.

†Athyris, †Rhynchospira, †Retzia, †Nucleospira, †Meristina, †Merista, †Meristella, †Camarophorella.

Eine Variante dieses Typus — athyrid diplospir — wird dadurch gegeben, daß das Jugum die Spiralen bis zur Kegelspitze begleitende Bänder aussendet, damit „Diplospiralen“ bildet. †Kayseria, †Didymospira (†Diplospirella, †Pexidella usw.).

Koninckinid (Fig. 12d): Die Primärlamellen wenden sich von den Crura nach außen, ziehen den Seitenrändern entlang und bauen flache Spiralkegel, deren Basen dorsal, deren Spitzen ventral gerichtet sind. An der Spitze umkehrend, den Spiralwindungen folgend — eine Diplospirale bildend — läuft das Spiralband in einfachem Jugum zusammen. Bei †Thecospira sind Haupt- und Sekundärlamellen miteinander verwachsen, bilden eine gegen die Außenwand des Kegels offene Rinne. †Koninckina, †Koninckodonta, †Amphiclina, †Thecospira.

Ueber das Wachsen des helicopegmaten Gerüstes ist bekannt, daß der Spiralkegel mit wenigen Windungen beginnt (†Zygospira, †Rhynchospira, †Meristina). Beecher und Schuchert konnten ferner zeigen, daß bei der karbonischen Terebratulacee †Dielasma turgidum und der silurischen Spiriferacee † Zygospira recurvirostrata der Gerüstanfang gleich ist, der einfachen Schleife einer devonischen †Centronella entspricht: absteigende Aeste sind stirnwärts durch eine Querplatte verbunden. Nach Resorption der vorderen Partie dieser Platte bleibt die schmale Querbrücke bei †Dielasma, das Joch von †Zygospira. Bei letzterer wächst von den Vorderecken des Joches das Gerüst weiter zum Spiralkegel. Die rohe Aehnlichkeit zwischen den Primärlamellen einer †Spiriferacee und den absteigenden Aesten einer Terebratulacee wird durch diese Beobachtung bedeutungsvoller: Schleife und Spiralkegel müssen wohl eines Ursprunges sein. Da Spiralen als Armgerüste seit dem Untersilur bekannt sind, Schleifen erst seit dem Unterdevon, so wäre es wohl möglich, daß die Schleifen aus Spiralen durch ja auch sonst beobachtete Resorptionen hervorgegangen wären. Mit der Annahme dieser Möglichkeit soll aber nicht der von Steinmann ausgesprochene unbeweisbare Satz unterschrieben werden, die mesozoischen und känozoischen Terebatelliden seien Nachkommen der im jüngeren Paläozoikum und älteren Mesozoikum aussterbenden Spiriferaceen.

3. Systematik und Stammesgeschichte. Als Grundprinzip der Brachiopodensystematik wird meist die von Deshayes, Huxley, Owen, King, Bronn, Davidson betonte Scheidung in Schloßlose (Ecardines, Inarticulata, Lyopomata) = mit Afteröffnung versehene (Tretenterata, Pleuropygia) und Schloßtragende (Testicardines, Articulata, Arthropomata) = Afterlose (Clistenterata, Apygia) bevorzugt. Es wurde bereits gesagt, daß weder der Besitz oder Nichtbesitz einer Schloßvorrichtung noch Vorhandensein oder Fehlen einer Afteröffnung für die Begründung genetischer Einheiten den alleinigen Ausschlag geben kann.

Auf ontogenetische Studien fundierte Ch. Beecher das auch hier akzeptierte System, das heute mehr und mehr in Aufnahme kommt. Er legte einmal das Protegulum, die bei allen Brachiopoden gleich angelegte, mehr oder weniger halbkreisförmige Embryonalschale zugrunde (s. den zoologischen Artikel „Brachiopoda“ Fig. 29) und die Art, wie diese — im Wirbel fixiert — beim Wachsen der Schalen ihre Lage zum Hinterrande ändert. Die Art und Weise des Stielaustritts führte ihn dann zur Unterscheidung von vier Ordnungen: Atremata, Neotremata, Protremata, Telotremata. Jede Brachiopodenschale beginnt atremat; sie bleibt so auf phyletisch niedrigstem Stadium, oder sie wird auf differenten Stammes- und Entwickelungslinien neotremat oder protremat und telotremat. Für die Unterscheidung von Unterordnungen, Familien, Gattungen geben Schalstrukturen, Schalenformen, Skulpturen, Deltidialbildungen und Differenzen im Armgerüst wie im Schloß und der Muskulatur die Unterlage.

Auch das System Beechers kann wohl noch nicht als ganz die Phylogenese wiedergebendes bewiesen werden. Abgesehen von manchen strittigen und vorläufig ungelösten Detailfragen (†Tropidoleptus, †Stringocephalus) ist z. B. der genetische Zusammenhang der als Telotremata zusammengefaßten Rhynchonellacea, †Spiriferacea, Terebratulacea noch nicht bewiesen.

Wenn im folgenden noch Ecardines und Testicardines als Hauptabteilungen vorangestellt sind, so bedeutet das nichts weiter, als daß der durch Zittel bei deutschen Paläontologen Gewohnheit gewordenen Auffassung Rechnung getragen wird.

Ecardines, Inarticulata, Pleuropygia. Mit wenigen Ausnahmen schloßlose Brachiopoden, bei denen die Bewegungsrichtung der chitinösen bis kalkigen Schalenklappen nur durch die Muskulatur geregelt ist, ohne kalkige Armgerüste, mit After öffnung. Atremata, Neotremata. Kambrium bis jetzt; Blüte im Kambrium und Silur.

A. Ordo. Atremata, Beecher. Der Stiel tritt, in die Ventralklappe meist tiefer eingreifend, zwischen den Hinterrändern beider Klappen der chitinös kalkigen bis kalkigen Schalen aus. Kambrium bis jetzt; Blüte im Kambrium.

a) Subordo. **Obolacea.** †Rustella, †Paterinidae, †Obolidae, Lingulidae, †Lingulasmatidae, †Trimerilledae.

Aus dem Unterkambrium von Georgia, Vermont, wurden dem Protegulum, der embryonalen Brachiopodenschale, mehr oder weniger gleichende Formen mit flacher, fast halbkreisförmiger Dorsalschale und in der Wirbelregion gewölbterer Ventralschale bekannt: †Rustella Edsoni Walc. (= †Kutorgina cingulata e. p.), die nicht nur eine höchst primitive Form der Atremen sind, sondern wahrscheinlich auch der Wurzel der Brachiopoden überhaupt am nächsten stehen dürften.

Dieser Rustella schließen sich einmal die kambrisch-silurischen †Paternidiae an — †Paterina Beech., †Micromitra Walc., †Mickwitzia Schm., †Iphidella Walc., †Volborthia v. Möll., †Helmersenia Pand. — kleine, teils noch Rustella-ähnliche Schälchen, in deren gewölbterer Ventralklappe in schräger „falscher" Area ein kürzeres oder längeres Schalstück vom Wirbel nach hinten zieht, doch so, daß hinten meist für den Stielaustritt ein breiter Raum offen bleibt. Unter diesen primitiven Formen sind die fast kreisrunden Schalen von †Mickwitzia monilifera Schm. und pretiosa Walc. aus dem baltisch-skandinavischen Unterkambrium die ältesten europäischen Brachiopoden. Aus Formen wie †Iphidella mit höherem Wirbel der Ventralen wurde vielleicht die untersilurische †Volborthella mit hochausgezogenem und gekrümmtem Wirbel, die wohl frei, stiellos war.

†Obolidae; †Obolus Eichw. (mit zahlreichen Untergattungen), **†Elkania Bill., †Lingulella Salt., †Lingulepis Hall, †Leptobolus Hall, †Paterula Barr.; Kambrium, Untersilur.**

Ebenfalls aus Rustella mag †Obolus (Fig. 13) geworden sein. Die kreisrunden bis ovalen



Fig. 13. A †Obolus Apollinis Eichw. Ventralklappe von außen und von der Seite. B †Obolus (Schmidtia) crassus Mickw. Ventralklappe von Innen, dreifach vergrößert. a Ventralarea, m Muskeleindrücke, pv Eindrücke der Mantelsinus, sf Stielfurche. Oberkambrium; Estland. Aus v. Stromer.

hornigglänzenden, chitinöskalkigen und phosphatischen, flachen Schalen zeigen unter den randlich liegenden Wirbeln, in längere oder kürzere Arealflächen eingesenkt, in beiden Klappen eine Stielfurche; die kräftigen Muskeleindrücke sind in der Ventralen am Parietalband fast im Kreise angeordnet. †Obolus Apollinis Eichw. mit Verwandten ist im „Unguliten-sand" und Oboluskonglomerat des baltisch-skandinavischen Kambrium in riesigen Mengen verbreitet. Die spatelförmig werdenden Gestalten von †Lingulella mit mehr oder weniger lang nach hinten ausgezogenem Wirbel führen von den Oboliden zu den

Lingulidae — Lingula Brug., Glottidia Dall —

mit verkürzter, reduzierter Arealregion unter den Wirbeln, bei denen die Muskeleindrücke entsprechend der längeren Schalform am Parietalbande in ovaler oder gerundet rhombischer Figur angeordnet sind. Die seit dem Untersilur bekannte langgestreckte Lingula (s. zoologischer Teil, Fig. 1A, B, 17, 21, 23, 24 bis 28) ist mit der konservativste Typ, den die Brachiopoden geliefert haben. Nur im Silur und Devon wurden differentere Typen in größerer Zahl produziert, die Untergattungen †Glossina Phill., †Dignomia Hall., †Tomasina Hall, †Barroisella Hall, deren beide letzteren durch die Andeutung von Schloßzähnen besonders merkwürdig werden. Die seit dem jüngeren Paläozoikum gefundenen Formen weichen nur äußerst wenig untereinander und von den heute in pazifischen und atlantischen Wässern lebenden Lingula ab. Glottidia, heute aus kalifornischen und karibischen Gebieten bekannt, mit einer niedrigen Septalleiste in der Dorsalen und zwei vom Wirbel der Ventralen divergierenden Leisten, tritt erst im Pliozän, im jüngsten Tertiär, auf.

†Lingulasmatidae; †Lingulops Hall, †Lingulasma Ulr.; Silur.

Im Silur Nordamerikas zweigen von Linguliden Formen ab, bei denen wie besonders bei der dickschaligen †Lingulasma sich aufgewölbte Plattformen, funktionell den Spondylien gleich, in beiden Klappen einstellen. Hier mögen die kleinen ovalen Schälchen von †Pholidops Hall (Untersilur bis Karbon) am besten anzuschließen sein, die gewöhnlich als Craniiden aufgefaßt, an dem mehr oder weniger herzförmigen Parietalband kräftige Eindrücke der Occlusores anteriores und posteriores zeigen.

†Trimerellidae; Kambrium, Silur.

Im älteren Kambrium Indiens beginnt mit der noch durchaus Obolus-ähnlichen †Lakhmina Oehl. eine Obolaceengruppe, die in den silurischen †Dinobolus und †Rhinobolus Hall, †Monomerella und †Trimerella Bill. (Fig. 14) durch die Ausbildung von besonders

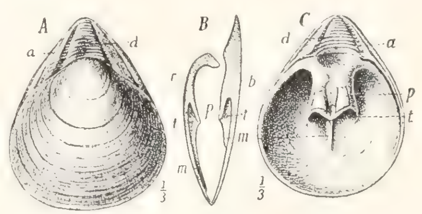


Fig. 14. †Trimerella Lindströmi Dall. Obersilur; Gotland. Aus Steinmann. (A, B Zweiklappiges Exemplar. A gegen die Dorsalklappe gesehen, B Längsschnitt, C Ventralklappe von innen. a Ventralarea, b Ventralklappe, d quergestreifte Rinne, m Mediansepturn, p Plattformen mit Muskelnarben, t Hohlräume unter ihnen.

bei den zwei letzteren massigen Plattformen den aus Lingula hervorgehenden †Lingulasmatiden gleichgerichtet sind. Die großwüchsig werdenden Formen erwerben exzessiv dicke phosphatische Kalkschalen, die bei †Trimerella deutliche Schloßanlagen zeigen, in der Anordnung der Muskeleindrücke aber den „inartikulaten" Obolidencharakter noch gewahrt haben. Eigentümlich ist bei †Trimerella, daß in der Area des weit nach hinten ausgezogenen Wirbels der Ventralen ein dreieckiges, quergestreiftes, massiges, nicht gehöhltes Kalkstück vorkommt (bei manchen Exemplaren von †Trimerella Lindströmi ist statt seiner eine breit gehöhlte Rinne vorhanden). Ist das ein „Deltidium", dann dürften diese schwerfälligen Schalen ebenso wie manche †Monomerella mit stark übergebogenen Wirbeln erwachsen frei gewesen sein; zwischen den Hinterrändern der Klappen kann kein Raum für einen zur Anheftung so massiger Schalen dienenden Stiel gewesen sein.

B. Ordo. Neotremata, Beecher. Der Stielaustritt wird auf die ventrale der hornigen bis phosphoritischen und kalkigen Schalen beschränkt. Ein schlitzförmiges Delthyrium kann offenbleiben, oder hinten durch Schalenränder, vorn durch ein Listrium eingeengt werden (Discinacea); sonst tritt der Stiel durch ein meist den Wirbel durchbohrendes rundes Foramen aus, hinter dem in „falscher" Area ein einem Deltidium gleichender Schalenteil zum Hinterrande ziehen kann (†Acrotretacea), oder die Formen sind stiellos (Craniacea). Kambrium bis jetzt, Blüte im Kambrium, Silur.

b) Subordo. Discinacea. †Trematidae, Discinidae; Mittelkambrium bis jetzt.

†Trematidae.

Bei der Obolus-ähnlichen und direkt oder indirekt in den Obolaceen wurzelnden, hornschaligen †Discinolepis Waag. aus dem älteren Kambrium Indiens tritt der Stiel durch einen kurzen offenen Schlitz im Hinterrande der Ventralen aus. Im Silur, Devon, Unterkarbon Nordamerikas und Europas zeigen †Trematis Sh., †Oehlertella H. u. Cl., †Schizobolus Ulr., †Schizocrania Whitf. ähnliche Formen, bei denen der Wirbel der Ventralen durch das nach vorn greifende Delthyrium mehr oder weniger weit zentral verlagert wird, während jener der Dorsalen die primitive randliche Lage bewahrt. Das verschieden weite, bei †Schizocrania breit dreiseitige, Delthyrium bleibt hinten offen; vorn unter dem Wirbel kann es durch ein Listrium eingeengt werden (Fig. 7).

Discinidae.

Die chitinösen und phosphatischen mehr oder weniger kreisrunden Schalen der Disciniden, bei denen auch in der flach kegelförmigen Dorsalen der Wirbel mehr oder weniger zentral verlagert wird, zweigen wohl schon im Mittelkambrium von primitivsten Trematiden ab. Der meistens nur in der Jugend, selten dauernd (†Lindströmella H. u. Cl. Mitteldevon, Discinisca Dall rezent — nach Blochmann) hinten offene Delthyrialschlitz wird hinten durch mit den übrigen Schalenrändern gleichsinnig wachsende Schalenstreifen geschlos-

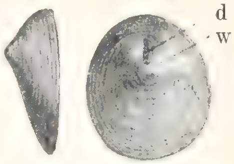


Fig. 15. †Orbiculoidea Forbesi Dav. Obersilur; Malvernhills, England. Aus v. Stromer. Ventralklappe von der Seite und von außen, w Wirbel, d schlitzförmiges Delthyrium mit engem, länglichem Foramen.

sen bei †Orbiculoidea d'Orb. (Fig. 15), (Mittelkambrium, Untersilur bis Kreide), den silur-devonischen †Schizotreta Kut., †Roemerella H. u. Cl., bei Discina Lam. (rezent) und ? bei fossilen Discinisca (Kreide bis jetzt). Dabei kann das Delthyrium noch durch ein Listrium eingeengt, und der Stieldurchtritt verschieden gerichtet werden: bei †Orbiculoidea schräg von hinten gegen vorn außen, bei Discina striata schräg von vorn gegen hinten außen.

Walcott leitet †Orbiculoidea und damit die Discinidae von †Acrothele ab. Das ist nur möglich, wenn man bei den †Acrotretiden die Bildung eines echten Deltidiums annimmt, und dessen Rückbildung in der Richtung zu den Disciniden.

c) Subordo. †Acrotretacea; †Siphonotretidae, †Acrotretidae.

†Siphonotretidae.

Obolus-ähnliche kambrische Typen wie †Dicellomus Hall., †Obolella Bill., †Schizopholis Waag., †Botsfordia Matth. mögen den Weg bezeichnen, auf dem aus Obolaceen zunächst die runden bis ovalen Siphonotretiden †Yorkia und †Dearbonia Walc. wurden, bei denen der vom Hinterrande der Ventralen verdrängte Wirbel noch wenig ausgezogen ist, und wo das runde Stielforamen gegen innen meist in ein kurzes Rohr fortsetzt, das bei der silurischen †Siphonotreta Kut. (Fig. 16) in

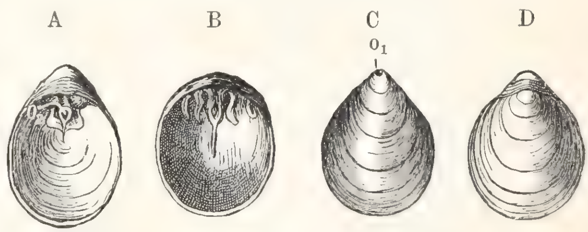


Fig. 16. †Siphonotreta unguiculata Eichw. Untersilur; St. Petersburg. Aus Zittel. A, C Ventralklappe von innen und außen, B Dorsalklappe von innen, D von außen mit Wirbelregion der Ventralen; o_1 äußere, o_2 innere Oeffnung des Stielrohres, Syrinx. Die Besetzung der Schale mit kurzen Stacheln fehlt.

der stärker nach hinten gezogenen Wirbelregion eine erhebliche Länge erreichen kann. Siphonotreta zeigt, abgesehen von der Besetzung der hornig-kalkigen Schale mit hohlen Stachelchen, in ihrer ganzen ovalen Gestalt große Aehnlichkeit mit Terebratulidenformen. Eigentümlich ist bei †Trematobolus Matth. (Mittelkambrium) und †Schizambon Walc., daß das

runde Stielforamen vor dem Wirbel liegt, und weiter beachtenswert, daß †Trematobolus zur Bildung eines Schloßapparates tendiert. Während bei den Siphonotretiden unter dem Wirbel der Ventralen keine einem Deltidium gleichende Schalenbildung vorkommt, zeichnet eine solche die

†Acrotretidae

aus. Bei den meist kambrischen, seltener silurischen Formen (†Acrothele Linnars. — Fig. 17 —, †Linnarssonia Walc., †Dis-

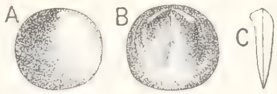


Fig. 17. †Acrothele bohemcia Barr. sp. Mittelkambrium; Jinec, Böhmen. Nach Pompeckj. A Ventralklappe von außen, B Dorsalklappe von innen, C Profil beider Klappen. 3fach vergrößert.

cinopsis Matth., ? †Keyserlingia Pand., †Mesotreta Kut., †Acrotreta Kut., †Conotreta Walc., †Acrothyra Matth.) liegt der Wirbel der flachen bis hochkegelförmigen Ventralen mit seinem runden Foramen, das innen von kallösen Ausscheidungen begleitet ist, mehr oder weniger nach vorn gelagert; nur bei der ganz eigenartigen †Acrothyra ist er schlank und weit schief nach hinten ausgezogen. Der Wirbel der Dorsalen behält wie bei Siphonotretiden randliche Lage.

d) Subordo. Craniacea. Craniidae. †Philhedra Kok. Mittelkambrium bis Kreide, †Pseudocrania M'Coy, †Pseudometoptoma und †Eleutherocrania v. Huene, Untersilur, †Craniella Oehl. Untersilur bis Perm, †Cardinocrania Waag. Perm, †Craniscus Dall Jura, Kreide, Crania Retz. Kreide bis jetzt, †Ancistrocrania Dall Kreide.

Die meist mit dem subzentralen Wirbel der Ventralen festgewachsenen und darum oft asymmetrischen Craniiden (Fig. 18 u. Fig. 2 im zoologischen Teil) sind sowohl nach ihrer besonderen Schalstruktur (Kalkschalen mit nach außen verzweigten Kanälen) als auch nach ihrer ganzen Organisation (gerader, nach hinten gerichteter Darm) der eigenartigste Stamm der Ecardines. In den häufig mit granuliertem, innerem Randsaum versehenen Schalen fallen gewöhnlich zwei Paare gröberer Muskelnarben auf: die Occlusores anteriores und die Occlusores posteriores mit den Obliqui interni oder den Cutanei, dazu in der Dorsalen Eindrücke der Armmuskeln. In der Ventralen tritt zwischen den Occlusores anteriores häufig ein „Rostellum", einem Mediansептum vergleichbar, auf. Vielfach sind radial gestellte, auch gefingerte Eindrücke der Mantelsinus sehr deutlich erhalten. Bei †Cardinocrania mit schloßartigem geradem Hinterrand erinnert eine durch kurzes Medianseptum gestützte Muskelplatte der Ventralen an die „Plattform" der Trimerelliden; und Craniscus wird besonders eigentümlich durch 3 in der Ventralen radial vom Zentrum ausstrahlende Kalkleisten.

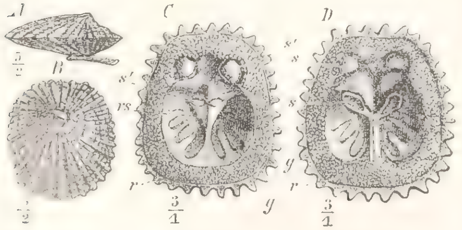


Fig. 18. Crania †ignabergensis Retz. Senon, obere Kreide; England. Aus Steinmann. A beide Klappen, auf einem Bryozoenstämmchen aufgewachsen, B Dorsalklappe von außen, C Ventral-, D Dorsalklappe von innen. g Eindrücke der Mantelsinus, r Randsaum, rs Rostellum zwischen und vor den Occlusores posteriores, ss_1 Muskeleindrücke.

Die Verwandtschaftsverhältnisse der Craniaceen sind nicht ganz eindeutig festgestellt. Die meiste Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme: †Philhedra, mit die primitivst scheinende Form, sei an Discinaceen anzuschließen. Besonders im Silur sind die Craniaceen reich entfaltet; eine neue Blüte setzt in der Kreide ein; heute leben 7 Arten, denen etwa 200 fossile gegenüberstehen, unter diesen rund 100 paläozoische Arten.

Testicardines, Articulata, Apygia. Kalkschalige Brachiopoden mit Schloßvorrichtung, bei deren lebenden Vertretern der Darm blind endigt, während eine Anzahl fossiler Formen die Annahme zulassen, daß durch ein kleines „Viszeralforamen" in oder unter dem Wirbel der dorsalen Klappe der After austrat. Protremata, Telotremata. Unterkambrium bis jetzt.

Als mögliche Verbindung zwischen Ecardines und Testicardines wird mehrfach, so auch jüngst wieder von Walcott die altkambrische kalkschalige †Kutorgina Bill. — Fig. 19 — (Nord-

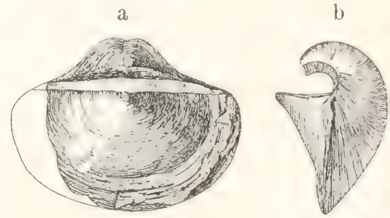


Fig. 19. †Kutorgina cingulata Bill. Unterkambrium; Georgia, Vermont, New York. Nach Walcott a auf die Dorsalseite, b im Profil gesehen.

amerika, Sibirien) aufgefaßt: Eine flache Protegulum-artige Dorsalklappe mit randlichem Wirbel im nahezu geraden Hinterrand liegt einer kräftig gewölbten Ventralen an, unter deren dickem, übergebogenem Wirbel ein breit dreiseitiges Delthyrium mit rudimentärem Deltidium (?) vorhanden ist; der gerade Schloßrand hat neben dem Delthyrium undeutliche Schloßzähne. Die Muskeleindrücke nennt Walcott

„prophetic to the Strophomenacea". Der Anschluß von †Kutorgina an primitive kambrische Atremata, wie †Micromitra, †Paterina erscheint möglich. Die bis jetzt vorliegenden Beschreibungen stützen aber nicht einwandfrei den Schluß, daß †Kutorgina (zusammen mit der Obolus-ähnlichen mittelkambrischen †Schuchertina Walc.) direkt von den Ecardines zu den Testicardines, speziell von Atremen zu Protremen hinüberleite. Wie so oft auch hier wohl die Richtung des Verbindungsweges gezeigt, aber kaum der Weg selbst.

Meistens, besonders von W. Waagen und Zittel wurden die Testicardines nach dem Fehlen eines kalkigen Armgerüstes (Aphaneropegmata), oder nach Besitz und Ausbildung eines solchen unterschieden (Ancistropegmata, Helicopegmata, Ancylopegmata). Die ersteren entsprechen Beechers Protremata, die drei letzteren seinen Telotremata, Ordnungen, die nach der Art des Stielaustritts und der Deltidialbildungen in der Ventralklappe unterschieden wurden. Für die Frage der genetischen Beziehungen der Testikardinen untereinander liegt kein genügender Anhalt vor. Folgt man dem Prinzip Beechers, so muß die Wurzel der Protremata wohl in den Atremata gesucht werden; sie mag in den primitiven †Pateriniden liegen. Dafür würden wenigstens die Formen der ältesten Protremen, die kambrischen †Orthiden sprechen. Bei anderen Protremen, z. B. bei der silurischen †Leptaena rhomboidalis ist die Form jugendlicher Schälchen manchen Neotremen, etwa †Acrothele, ähnlicher, und Schuchert sieht in dem „Deltidium" der Neotremata, das als solches noch gar nicht einwandfrei bewiesen ist, enge Beziehungen zwischen Neotremata und Protremata. Die Telotremata würden, da Deltarium und Syndeltarium als Ausscheidungen des Mantels erkannt sind, größere Aehnlichkeit mit Neotremen besitzen, ist doch das Foramen bei †Siphonotretiden z. B. hinten auch durch Schalenteile begrenzt, die nur vom Mantel ausgeschieden sein können.

C. Ordo. Protremata, Beecher (Aphaneropegmata Waagen, Zittel, Ancistropegmata Waagen, Zittel e. p.).

Testikardinen, deren Stiel durch ein Delthyrium der Ventralschale austritt, das offen bleibt, ganz oder teilweise durch ein vom Stiel ausgeschiedenes, oft wieder resorbiertes (oder zerstörtes) Deltidium geschlossen sein kann, so daß gestielte, freie und schließlich auch festgewachsene Formen resultieren. Kalkige Armstützen fehlen bis auf meist kurze Crura bei †Orthiden und †Pentameraceen.

Strophomenacea, †Pentameracea. Unter-Kambrium bis jetzt, Blüte im Paläozoikum.

e) Subordo. Strophomenacea (Aphaneropegmata Waagen, Zittel). †Orthidae, †Strophomenidae, †Leptaenidae, †Productidae, †Richthofeniidae, Thecidiidae.

Oft stiellos werdende, freie, oder auch festgewachsene Protremata, häufig mit Prospondylium. Unterkambrium bis jetzt.

Für die Systematik der sehr zahlreichen Strophomenaceen sind, besonders von Hall und Clarke, die Wachstums- und Wölbungsverhältnisse der Schalen (Fig. 20) verwertet worden. Auf dieser Basis wurde eine größere Zahl von formähnlichen Gattungen zu Familien vereinigt, bei deren einzelnen Gliedern die genetische Zusammengehörigkeit noch vielfach diskutabel ist.

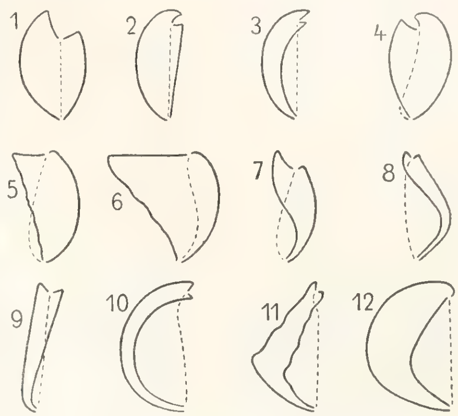


Fig. 20. Wölbungsverhältnisse von Strophomenaceen-Schalen. Die Figuren sind so gezeichnet, daß ohne Rücksicht auf die Orientierung des lebenden Tieres die Ventralklappe links steht; die gestrichelte Linie ist die Projektion der Seiten-Stirnkommissur auf die Symmetrieebene. 1 bis 4† Orthidae, 5 bis 8 †Strophomenidae, 9 bis 11 †Leptaenidae, 12 †Productus. 1. bikonvex: †Orthis Davidsoni, Vern., 2. konvex-plan: Orthis cf. actoniae Sow. 3. konvex-konkav: †Orthis actoniae Sow., 4. bikonvex, resupinatwerdend: †Schizophoria striatula Schloth. sp., 5. bikonvex, resupinatwerdend: †Derbya multistriata M. und H., 6. bikonvex, resupinatwerdend: †Streptorhynchus pelargonatus Schloth, 7. bikonvex, resupinat: †Ortothetes umbraculum Schloth. sp., 8. konvex-plan, resupinat: †Strophomena funiculata Dav., 9. konvex-konkav: †Rafinesquina alternata Conr., 10. konvex-konkav: †Plectambonites transversalis Dalm, 11. konvex-konkav: †Leptaena rhomboidalis Wahlbg., 12. konvex-konkav: †Productus scabriculus Mart.

†Orthidae. Unterkambrium bis Perm.

Den Ausgang sämtlicher Strophomenaceen bilden die Orthiden, die mit bikonvexen Formen beginnend eine Anzahl schwach resupinater Typen produzieren. Ueber dem geraden, seitlich in Ecken ausgezogenen oder gerundeten Schloßrande erhebt sich in beiden Klappen eine dreiseitige Area; das Delthyrium in der meist höheren Ventralarea ist offen oder nur in der Jugend durch ein Deltidium geschlossen. Auch in der Dorsalklappe ist ein dreieckiger Spalt meist offen. Die Zahnstützen der Ventralen setzen sich als meistens niedrige Leisten nach vorn zusammenfließend fort und umrahmen ein „Prospondylium" für die Aufnahme besonders der Oeffnermuskeln. In der Dorsalen sind öfters

kurze, divergierende Crura vorhanden, zwischen denen ein ungeteilter Schloßfortsatz liegen kann. Wuslt-Sinusbildungen meist so, daß der Sinus der Dorsalen angehört. Schalstruktur bei älteren Formen lamellös, bei den meisten prismatisch-faserig, punktiert.

Im Unterkambrium Europas und Nordamerikas beginnen die Orthiden mit den †Billingsellidae Walc., bikonvexen kleinwüchsigen Formen mit meist geradem Schloßrand, mit glatten Schalen (†Wimanella Walc.) oder mit radialer Skulptur (†Billingsella Walc., †Orusia Walc. [†Orusia lenticularis Wahl.], †Otusia, †Wynnia, †Nisusia Walc. — Fig. 21), mit Beginn von Prospondyliumbildung. †Eorthis Walc. (Mittelkambrium, Untersilur), mit subquadratischen Klappen, leitet zu den besonders im Silur vorherrschenden †Orthis Dalm. — Fig. 22 — hinüber, deren mehr als 400 Arten nach dem Vorgange von Hall und Clarke auf 15 Untergattungen verteilt werden. Die faserigen, meistens kräftig radial gerippten Schalen zeigen in der Ventralen das Prospondylium gewöhnlich sehr deutlich; bei †Orthotropia Hall. u. Cl. ist es besonders deutlich, dazu an ein Mediansептum gebunden. Die Untergattungen †Dinorthis, †Plaesiomys, †Rhipidomella H. u. Cl., †Schizophoria King werden — aber erst bei ziemlich bedeutender Größe — resupinat. Die vorwiegend untersilurische, meist dick gewölbte und grob gefaltete †Platystrophia King hat im Gegensatz zu den meisten den Sinus in der Ventralen. †Bilobites Lin. — Fig. 22 G, H — (Silur) ist durch eine tiefe Bucht in der Stirn flügelförmig, und Enteletes F. d. Waldh., die jüngste der †Orthiden (Karbon, Perm), kugelig gebläht, z. T. mit sehr groben Radialfalten, besitzt in der Ventralen ein Mediansептum.

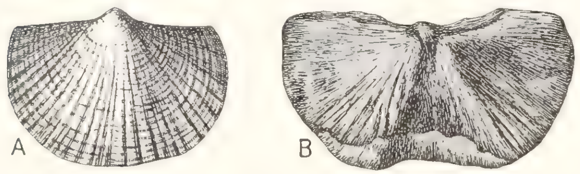


Fig. 21. †Nisusia rara Walc. Mittelkambrium; Spence culch, Idaho. Nach Walcott. A Ventralklappe von außen, 4fach vergrößert. B Steinkern einer Dorsalen, 3fach vergrößert.

†Strophomenidae. Untersilur bis Perm.

†Strophomena Blv. — Fig. 3 C — (Untersilur), †Orthothetes F. d. Waldh. (Silur bis Karbon), †Hipparionyx Van. (Silur bis Karbon), †Streptorhynchus King (Karbon, Perm), †Derbya Waag. (Karbon, Perm), †Meekella Wh. u. St. J. — Fig. 1 C — (Karbon bis Perm), †Kayserella H. u. Cl. (Devon). — †Triplecia Hall, †Mimulus Barr., †Streptis Dav. — Fig. 1 D — (Silur).

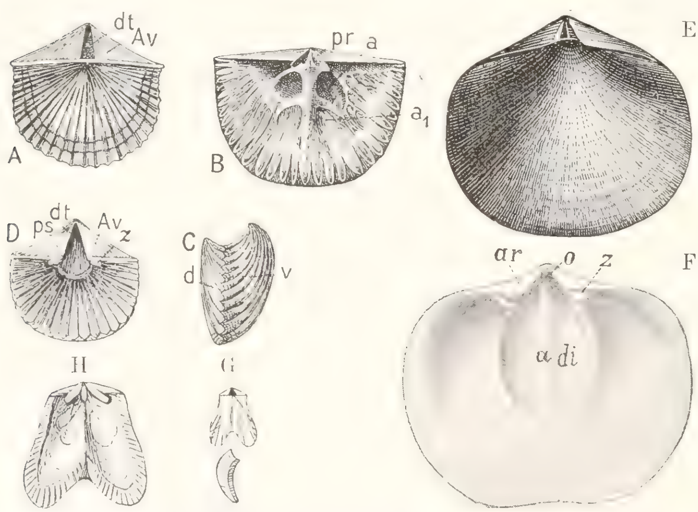


Fig. 22. A, B †Orthis tricenaria Conr. Untersilur; St. Paul, Minnesota. Nach Hall und Clarke. A auf die Dorsalklappe gesehen, B Innenseite einer Dorsalklappe. C, D †Orthis Davidsoni Vern. Obersilur; Gotland. Nach Hall und Clarke. C Profilansicht, D Inneres der Ventralklappe. E, F †Schizophoria striatula Schloth. sp. Mitteldevon; Gerolstein, Eifel. Aus Zittel. E von außen, F Inneres der Ventralklappe. G, H †Bilobites biloba L. sp. Obersilur; Gotland. Aus Zittel. G von außen und im Profil, H Inneres der Dorsalklappe mit Schloßfortsatz zwischen großen Crura. Av, ar Ventralarea, aa_1 Schließmuskeln, d Dorsalklappe, di Oeffnermuskeln, dt, o Delthyrium, pr Schloßfortsatz, ps Pseudospondylium, v Ventralklappe, z Zähne.

Mit Ausnahme der drei letzten Gattungen, deren Vereinigung mit den übrigen fraglich ist, sind hier Formen zusammengestellt, deren radial gerippte, seltener konzentrisch gerunzelte Schalen meist resupinat sind, und zwar, wie die Schalenanfänge zeigen, aus bikonvexen, konvex-planen oder auch konvex-konkaven Formen hervorgegangen. Z. T. erst ziemlich spät wird die Ventrale randlich konkav, oder die Kommissuren biegen stirnwärts wenigstens zur Ventralen um (†Streptorhynchus, †Derbya). In der häufig sehr hohen ventralen Area ist stets ein Deltidium vorhanden; in der oft vollständig reduzierten dorsalen Area kann ein Chilidium den geteilten Schloßfortsatz überdecken. Zu Prospon-

dylien können Septen treten, die für die Gattungsunterscheidungen verwertet werden. Die Formen lebten erwachsen teils frei, teils wie die mit kräftig ausgezogenem und mehr oder weniger asymmetrischem Wirbel versehenen †Streptorhynchus, †Derbya, †Meekella häufig festgewachsen. Für Meekella (mit konvexer Dorsalklappe) konnte Yakowlew es wahrscheinlich machen, daß sie auf tonigem Sediment frei, d. h. wohl mit dem Wirbel lose verankert, auf kalkigem Detritus mit dem Wirbel festgewachsen lebte.

†Leptaenidae. Oberkambrium-Karbon; Lias.

†Eostrophomena Walc. (Oberkambrium), †Rafinesquina H. u. Cl. — Fig. 23 — (Untersilur), †Leptaena Dalm.-Leptagonia. M'Coy — Fig. 3A — (Untersilur bis Karbon), †Stropheodonta Hall (Obersilur, Devon), †Leptostrophia H. u. Cl. (Obersilur, Devon), †Pholidostrophia H. u. Cl. (Devon), †Strophonella Hall (Obersilur, Devon), †Leptella H. u. Cl. (Oberkambrium, Untersilur), †Plectambonites Pand. (Silur), †Leptaenisca Beech. (Obersilur), †Christiania H. u. Cl. (Unterdevon); †Davidsonia Bouch. (Devon), †Cadomella M. Chalm. (Mittellias).

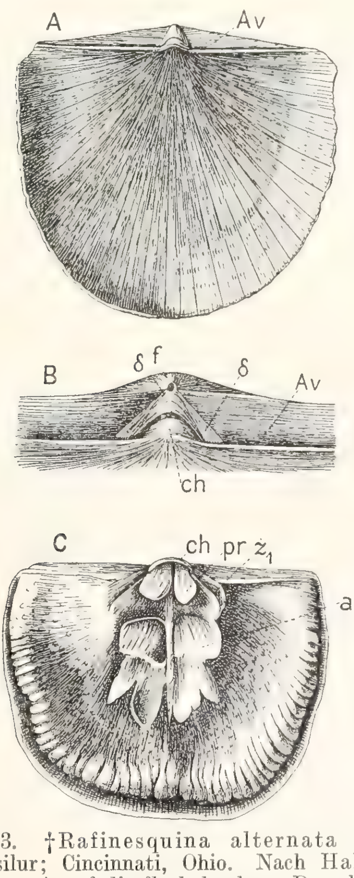


Fig. 23. †Rafinesquina alternata Conr. Untersilur; Cincinnati, Ohio. Nach Hall und Clarke. A auf die flach konkave Dorsalklappe gesehen, B Schloßregion, C Inneres der Dorsalklappe. Av Ventralarea, a Schließmuskeln, ch Chilidium, δ Delthyrium, f Stielloch, pr Schloßfortsatz, z_1 Zahngrube.

Von primitiven Orthiden wahrscheinlich zweigen im oberen Kambrium die besonders im Silur häufigen Leptaeniden ab. Die meist fein radial gerippten, öfters auch konzentrisch gerunzelten, konvex-konkaven Schalen beginnen als konvex-plane; seltener ist Andeutung bikonvexen Anfanges zu erkennen. Meist erst ziemlich spät wölbt sich die Ventralklappe stärker und zwingt die Dorsale konkav zu werden. Vereinzelt ist Umkehr der Wölbung, Resupination: †Strophonella mit konkaver Ventralen. In beiden Klappen stehen über dem langen geraden Schloßrande, der öfters sekundäre Zähnelung zeigt, niedrige Areae. Meist ist das Delthyrium vollkommen durch ein Deltidium geschlossen, und in der dorsalen verdeckt ein Chilidium den gespaltenen Schoßfortsatz. Recht häufig sind Eindrücke der Muskeln und der Mantelsinus erhalten. Vorwiegend lebten diese Formen frei; bei †Leptaena läßt sich aus einer Wirbeldurchbohrung erkennen, daß sie wenigstens in der Jugend gestielt war. Einzelne Formen wuchsen mit der Ventralen fest: †Leptaenisca mit der Wirbelregion, †Davidsonia, bei der öfters die Eindrücke spiral gerollter Arme erhalten sind, mit dem größten Teil der Schale.

Ganz eigenartig ist das vollkommen unvermittelte Auftreten von †Cadomella im Lias besonders Mitteleuropas, einer kleinwüchsigen Form typischen Leptänidengepräges. Das späte Wiedererscheinen eines paläozoischen Typus mitten im Mesozoikum zeigt geradezu Rätselhaftes.

†Productidae; Obersilur bis Perm.

†Chonetes F. d. Waldh. mit mehreren Untergattungen (Obersilur bis Perm), †Productella Hall (Devon), †Strophalosia King (Mitteldevon bis Perm), †Productus Sow. mit †Marginifera, †Daviesiella Waag., †Etheridgina, †Proboscidella Oehl. (Karbon, Perm), †Aulosteges Helm. (Perm), †Aulacorhynchus Dittm. (Karbon).

Morphologisch den †Leptäniden so sehr nahestehend, daß genetischer Zusammenhang sicher ist, sind die im Obersilur mit †Chonetes (Fig. 24) beginnenden, im Perm erlöschenden Productiden mit konvex-konkaven Schalen, die bei †Chonostrophia H. u. Cl., einer devonischen Untergattung von †Chonetes resupinat werden. Mit wenigen Ausnahmen (†Daviesiella, ?†Enoplia, subgen. v. Chonetes) sind die Schalen durch den Besitz von hohlen, mit dem Schaleninnern kommunizierenden Stacheln ausgezeichnet, die zuerst bei †Chonetes nur in einer Reihe am Oberrande der Area der gewölbten Ventralklappe auftreten. Sie können sich dann über die ganze Ventrale ausbreiten und auch mehr oder weniger weit auf die konkave Dorsale übergehen: †Productus (Fig. 25). Die Stacheln dienten der Aufgabe, die Schalen auf dem Meeresgrunde zu verankern,

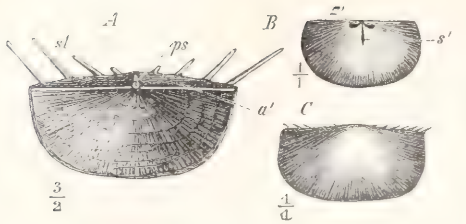


Fig. 24. A †Chonetes striatella Dalm. Obersilur; England. B, C †Chonetes sarcinulata Schloth. sp. B innerer Abdruck der Dorsalklappe, C äußerer Abdruck der Ventralklappe. Unterdevon; Rheinland. ps Schloßfortsatz, s_1 Eindruck des Septums, z_1 Eindrücke der Zahnplatten, st Stacheln an der oberen Arealkante. Aus Steinmann.

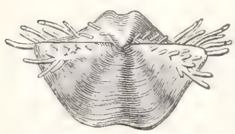


Fig. 25. †Productus horridus Sow. Zechstein, Perm; Gera. ½ natürlicher Größe. Aus Zittel.

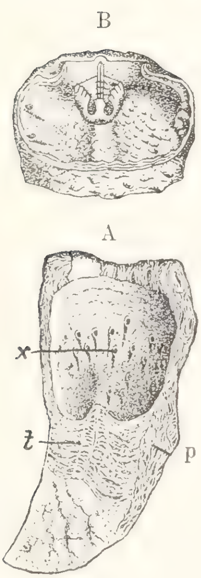


Fig. 26. †Richthofenia Lawrenciana de Kon. sp. Perm; Indien. A Ventralklappe, durchgeschnitten, p blasige Schalenlage, t Querböden, x zu den Stacheln der Außenseite führende Poren. Aus Zittel. B Inneres der Ventralklappe (Wohnraum) schräg von vorne oben gesehen. Aus Hall und Clarke.

oder sie an Fremdkörper festzuheften (†Etheridgina). Einzelne Typen wachsen auch mit der Wirbelregion selbst fest: †Strophalosia; in sehr eigentümlicher Weise war das bei †Proboscidella der Fall, bei der dann die Stirnregion der Ventralen in ein einfaches oder geteiltes Rohr ausgezogen sein konnte. Sehr oft sind große Eindrücke der Muskeln und nicht selten auch Eindrücke der Arme erhalten. Mit †Productus (mit ganz reduzierten Areen), übrigens in †Productus giganteus Sow im Unterkarbon die größten bekannten Brachiopoden — mit einer Breite bis zu 30 cm — liefernd, gewinnt der Typ in den karbonisch-permischen Meeren eine ganz außerordentliche Bedeutung; hunderte von Arten, weit verbreitet, bevölkerten die flachen Meeresböden jungpaläozoischer Zeit, einzelnen Ablagerungen (Productus-Kalke Indiens) ein ganz besonderes Gepräge verleihend.

†Richthofeniidae; Perm.

An die †Productiden schließen sich die im Perm von China, Indien, der Alpen, Siziliens und von Texas verbreiteten †Richthofeniidae (= Corralliopsidae Waag.) an: †Richthofenia Waag. (Fig. 1A, 26), †Scachinella, †Megarhynchus Gemm. (Fig. 1B), ?†Tegulifera Schellw. Das sind Formen, die mit dem Wirbel der Ventralen festgewachsen, diese hochgestreckt haben, so daß die mit gespaltenem Schloßfortsatz versehene Dorsale ihr wie ein Deckel aufliegt. Wenigstens für †Richthofenia wird durch hohle Stacheln der Ventralen, durch das Schloß und die Muskel- oder Armeindrücke die Verwandtschaft mit †Productus vollkommen klar.

Theciididae; Trias bis jetzt.

Der einzige bis heute lebende Zweig der Protremata, der jüngste — er tritt erst auf, als die Hauptmasse der Protremen erloschen war — sind die kleinwüchsigen, z. T. winzigen Thecidiiden mit dicken, von Kanälen durchzogenen Kalkschalen, mit meist schief kegelförmiger Ventralklappe und flacher Dorsalschale. In der Area der häufig mit dem Wirbel festgewachsenen Ventralen ist ein massives Deltidium entwickelt. Die Muskeln sind in der Ventralen dicht an den Hinterrand gedrängt, und die Adductores liegen auf einem Spondylium-ähnlichen Fortsatz vor dem Deltidium. In der Dorsalen, mit breitem Schloßfortsatz, gehen vom Rande Septen aus, die von einem aus Spikulis aufgebauten knorrigen Blatt bedeckt sind, oder zwischen denen ein Haufwerk von vom Mantel ausgeschiedenen Spikulis liegt. Der Anschluß von Thecidium (Fig. 27), das mit mehreren Untergattungen am

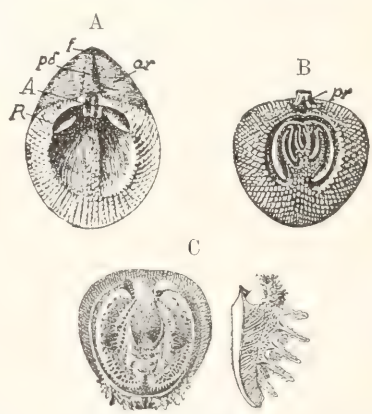


Fig. 27. A, B Thecidium †papillatum Schloth Obere Kreide; Ciply, Belgien. A Ventralklappe von innen. A löffelartiger Vorsprung mit den Schließmuskeln, ar Area, pd Deltidium mit kleinem Stielloch f, R Oeffnermuskeln. B Dorsalklappe von innen pr Schloßfortsatz. C Thecidium †vermiculare Schloth. sp. Oberste Kreide; Maastricht, Holland. Dorsalklappe von innen und von der Seite.

reichsten in der Kreide entfaltet war — heute leben nur Thecidium Barreti und Lacazella mediterranea an die übrigen Strophomenaceen ist nicht festgestellt. Auch die konvexkonkave †Pterophloios Gümb. aus dem Rhät der Alpen — mit 8 bis 10 kurzen randlichen Septen und mit niedrigem, zur Stirn gespaltenem Medianseptum in der Dorsalen klärt die Herkunftsfrage der Thecidiiden nicht.

Meist werden die permischen Gattungen †Oldhamina Waag. — Fig. 28 — (China, Indien, Ural, Texas) und †Lyttonia Waag.

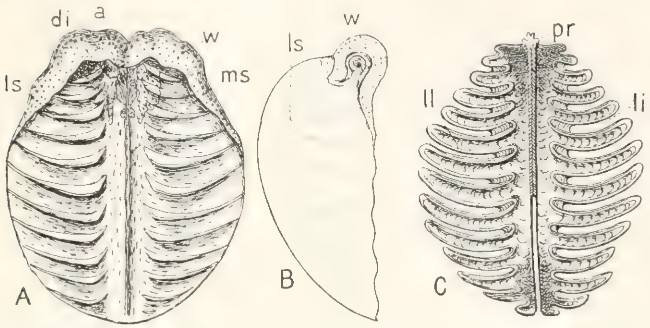


Fig. 28. †Oldhamina decipiens Waag. Perm; Indien. Nach Nötling. A Ventrale von innen, B von außen, C Dorsale von innen. a Adductores, di Divaricatores, li Lateralinzisionen, ll Laterallappen der Dorsalen, ls Lateralsepten, auch auf der Externseite der Ventralen merkbar, ms Medianseptum, pr Schloßfortsatz, w von Schalenwucherungen bedeckter Wirbel.

(Japan, China, Indien, Himalaya, Sizilien, Texas) mit den Thecidiiden vereinigt. Die großwüchsigen Formen — mit flachen geschlitzten Dorsalen und gewölbten Ventralen, in denen zahlreiche laterale, durch Verschmelzung von je 2 ursprünglich getrennten Lamellen entstandene Septen nach Blochmann (Nötling), den Verlauf der Mantelsinus andeuten, mit wenig gegeneinander beweglichen Klappen (Oldhamina) oder unbeweglich verbundenen (Lyttonia) — sind, wie Nötling betont, wohl besser zu den Productiden zu stellen. Diese so ganz eigenartig spezialisierten Brachiopoden können kaum (? ebensowenig wie †Keyserlingina Tschern.) die Mittler zwischen den †Productiden und Thecidium sein.

f) Subordo. †Pentameracea (Ancistropegmata Waagen, Zittel e. p.).

†Syntrophiidae, †Clitambonitidae, †Pentameridae, †Porambonitidae. Untersilur bis Perm; Blüte im Silur.

Protremata mit echtem Spondylium in der Ventralen, mit Cruren.

Bereits im Kambrium treten in †Swantonia Walc. (Unterkambrium), †Syntrophia H. u. Cl. mit †Huenella und †Clarkella Walc. (Mittelkambrium bis Untersilur) Formen auf, die äußerlich durchaus primitiven Orthiden ähnelnd nun dadurch ausgezeichnet sind, daß die Zahnstützen der Ventralen zu einem meist frei in die Schale ragenden Spondylium werden. Diesen Syntrophiiden folgen im Untersilur die †Clitambonitiden: †Clitambonites Pand. = †Orthisina d'Orb. — Fig. 5 — †Polytoechia H. u. Cl., †Scenidium Hall. (Untersilur bis Devon), bei denen in der mehr oder weniger hohen, dreieckigen Area der Ventralen ein am Wirbel meist perforiertes Deltidium, in der Dorsalen ein Chilidium vorhanden ist. Das Spondylium wird bei †Clitambonites von einem, bei †Polytoechia von drei Septen gestützt oder getragen. Bei †Scenidium, dessen Delthyrium am Wirbel nur teilweise durch ein Deltidium geschlossen ist, geht der Schloßfortsatz der Dorsalen in ein auffallend hohes Medianseptum über.

Im Obersilur treten, vereinzelt bis ins Perm zu verfolgen, die †Pentameridae auf, deren großwüchsig werdende und häufig sehr stark gewölbte, faserige Schalen bei den im Obersilur besonders weit verbreiteten †Pentamerus Sow. (Fig. 4 und 29), bei †Conchidium Dalm., †Gypidula Hall., †Sieberella Oehl., †Clorinda Barr., †Pentamerella Hall. unter dem spitzigen, oft stark gekrümmten Wirbel der Ventralen ein großes Delthyrium haben, das, nur selten und teilweise, durch ein konkaves Deltidium geschlossen sein kann. Die besonders großen Zahnplatten der Ventralen konvergieren zu einem großen Spondylium und können als Medianseptum weit in die Schale fortsetzen, bei manchen ragt das Spondylium mehr oder weniger frei in die Schale vor (†Clorinda,



Fig. 29. †Pentamerus (†Conchidium) Knighti Sow. Ludlow, Obersilur; England. Aus v. Stromer. Av Ventralarea, δ Delthyrium, w Wirbel der Ventralen.

†Pentamerella, †Gypidula, †Sieberella). †Stricklandinia Bill. (Obersilur), †Amphigenia Hall (Devon) sind Formen mit weniger vorragenden Wirbeln. †Camarophoria King (Devon bis Perm), in ihrer Form und Skulptur ganz einer Rhynchonella gleichend, mit langen Cruren und mit flachem von einem Medianseptum gestützten Spondylium, liefert im Perm die letzten Pentameriden.

†Porambonitidae. Im Untersilur zweigt wohl von den Syntrophiiden durch †Camarella Bill. die Familie der Porambonitidae ab, deren bekannteste Gattung, †Porambonites Pand. (Untersilur) — Fig. 30 — durch besonders dickgewölbte Schalen mit massigen, niedergedrückten

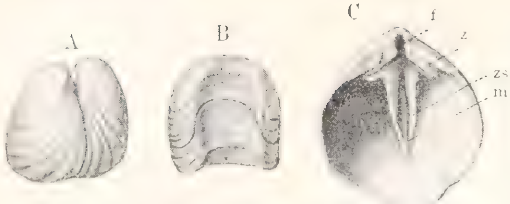


Fig. 30. A, B †Porambonites aequirostris Schloth. sp. A Profil-, B Stirnansicht. C †Porambonites Schmidti Nötl. Inneres der Ventralklappe F Stielforamen, m Medianseptum, z Zahn, zs Zahnstütze. Untersilur; russische Ostseeprovinzen. Aus v. Stromer.

Wirbeln ausgezeichnet ist, die beide durchbohrt sind; die Schalen sind häufig mit dichten, radialen Reihen grober Grübchen besetzt, Zahnplatten und -stützen sind massig entwickelt. Im Unterdevon erlischt die Gruppe mit †Anastrophia Hall (Obersilur, Devon), deren scharf gerippte Schalen spitzigere Wirbel haben.

D. Ordo. Telotremata Beecher. Das Delthyrium der Ventralen kann teilweise oder ganz durch ein vom Mantel ausgeschiedenes Deltarium oder Syndeltarium geschlossen werden. Die Arme sind durch Crura, Spiralen oder Schleifen gestützt. Untersilur bis jetzt.

Rhynchonellacea, † Spiriferacea, Terebratulacea.

g) Subordo. Rhynchonellacea. Eintönig ist die Entfaltung der um die jurassische Rhynchonella †loxia F. de Waldh. (Fig. 31) gruppierten Rhynchonellen, deren



Fig. 31. Rhynchonella †loxia F. d. Waldh. Oberer Jura; Moskau. Aus Zittel. a Dorsalseite, b Profilansicht.

bikonvexe Schalen meist sehr deutlich faserig — mit schiefliegenden Prismen —, selten punktiert sind. Ueber dem meistens kurzen, gebogenen Schloßrand ist der Wirbel der Ventralen gewöhnlich spitz ausgezogen, und in dem Delthyrium unter ihm umgibt meistens ein Deltarium amplectens das kleine runde Foramen (Fig. 8 a). An die Schloßplatte der Dorsalen, der der Schloßfortsatz meist fehlt, setzen meist leicht gebogene Crura als Armstützen an. Die Mehrzahl der vielen Arten ist radial gefaltet, mit einem Wulst in der Dorsalen. Untersilur bis jetzt.

Im Untersilur, nach Schuchert schon im Unterkambrium Nordamerikas, beginnen die Rhynchonellen mit †Protorhyncha H. u. Cl., Formen mit offenem Delthyrium in dreieckiger Area, ohne Crura. Hier, wie bei †Orthorhynchula H. u. Cl. (Untersilur) mit ebenfalls offenem Delthyrium, aber mit Cruren, sind morphologische Anklänge an †Orthiden zu sehen. In der riesigen Menge paläozoischer, namentlich mesozoischer Formen, werden zahlreiche Gattungen und Untergattungen nach Form, Skulptur und Septenbildungen unterschieden. Einzelne fallen besonders auf: †Rhynchotreta Hall (Obersilur), †Eatonia Hall (Devon), †Cyclorhina Hall (Devon), †Terebratuloidea Waag. (Karbon, Perm) haben einen durchbohrten Wirbel; bei †Dimerella Zittel (Trias) sind die Deltaria auffallend schwach und bei †Rhynchonellina Gemm. (Lias) sind die Crura oft ungewöhnlich lang. Die Rippen der seit dem Jura existierenden Acanthothyris d'Orb. sind mit hohlen Stacheln besetzt. Bei den lebenden Hemithyris d'Orb (seit Pliozän) (s. zoologischer Teil Fig. 3A bis C, 9 und 17), Frieleia Dall., Cryptopora Jeffr. ist das Deltarium wie bei den ältesten Formen offen.

h) Subordo. †Spiriferacea (Helicopegmata, Waagen, Zittel).

Die fast immer bikonvexen, sonst recht verschieden gestalteten Schalen besitzen spiralgebaute Armgerüste. Die dreieckig angelegten Delthyria können offen bleiben oder durch, nach ihrer Struktur vom Mantel ausgeschiedene, Deltaria oder Syndeltaria ganz oder teilweise geschlossen sein.

†Atrypidae, mit atrypidem oder zygo-

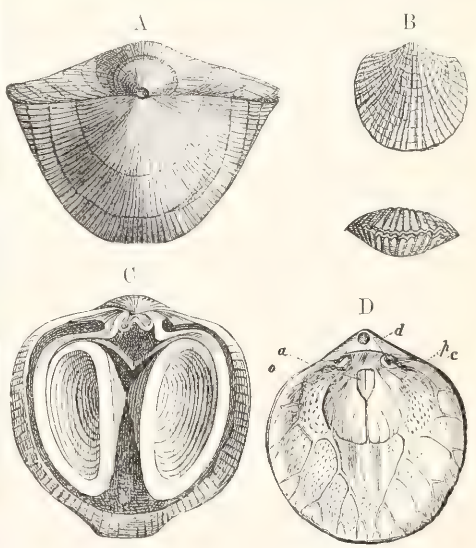


Fig. 32. †Atrypa reticularis L. sp. Mitteldevon; Gerolstein, Eifel. A großwüchsiges, dickgewölbtes, etwas resupinates Individuum, von hinten gesehen. B kleine, grobskulpturierte Form. Ventralseite und Stirnansicht. C Inneres der Dorsalklappe mit gegen die Mitte derselben konvergierenden Spiralkegeln, v-förmiges Jugum. D Inneres der Ventralklappe mit Eindrücken der Mantelsinus a Adductores, c Divaricatores, d Deltarium, o „Ovarium“, p Stielmuskel. Aus Zittel.

spiridem Gerüst (s. S. 168, Fig. 12 a). Untersilur bis Devon.

Die bikonvexen, faserigschaligen Formen von gerundet fünfseitigem bis mehr oder weniger elliptischem Umriß, mit gebogenem kurzem Schloßrand und kurzem, meist von einem runden Foramen durchbohrten Wirbel werden wesentlich nach der Lage und Form der Spiralkegel und des Jugum unterschieden. Im Untersilur beginnen sie mit Formen, die wie †Hallina W. u. Sch., †Protozyga Hall, †Cyclospira Hall, an die Primärlamelle weniger als eine, oder bis drei Spiralwindungen des Gerüsts anschließen. Auch †Zygospira Hall (Unter — Obersilur), bei der das Jugum weit stirnwärts rücken kann, hat Spiralen von nur wenigen Umgängen. Bei †Glassia Dav. (Untersilur bis Devon) — Fig. 12a — sind die Basen der Kegel ganz gegen die Seitenränder gewendet, und die Spitzen stoßen in der Mitte des dorsalen Schalenraumes zusammen. Die sehr formenreiche und weit verbreitete †Atrypa Dalm. (Obersilur, Devon) — Fig. 32 — mit gegen die Mitte der Dorsalen konvergierenden Kegelspitzen, hat in der radialgefalteten, häufig mit Stachellamellen besetzten und etwas resupinat werdenden †Atrypa reticularis L. eine der langlebigsten und weitest verbreiteten Brachiopodenformen geliefert. Bei der kleinwüchsigen, glatten †Dayia Dav. (Obersilur) sind ausnahmsweise die Kegelspitzen wie bei †Spirifer und †Athyris nach den Seiten gerichtet.

† Spiriferidae. Im Obersilur beginnt mit †Sprifer Sow. der spiriferide Gerüsttypus (s. S. 168, Fig. 12 b F und Fig. 33 C), der bis in den Lias zu verfolgen ist.

Die meist faserigen, bikonvexen Schalen, deren Dorsale gewöhnlich einen Medianwulst hat, können durch besondere Ausdehnung der gegen die Seiten gekehrten Spiralkegel wie bei vielen Arten der ganz ungemein formenreichen Gattung †Spirifer (Obersilur bis Perm), deren Spiralkegel bis zu 25 Windungen haben, zur Ausbildung langgezogener, gerader Schloßränder, zu geflügelten Formen führen — Fig. 33 —. Meist ist bei Spiriferiden unter dem spitzen Wirbel das dreiseitige Delthyrium in mehr oder weniger großer, gut begrenzter Area nur teilweise durch ein Syndeltarium geschlossen; häufig sind die Zahnplatten der Ventralen groß, septenartig und in der Dorsalen kann ein Medianseptum vorkommen. Grobe Punktierung zeichnet †Spiriferina d'Orb. (†Mentzelia Qu.) — Fig. 14b — (Devon bis Lias) und †Suessia Desl. (Lias) aus, Formen, die paläozoisches Gepräge bis in den Jura überliefern. Spirifer und Spiriferina können, wie Yakowlew richtig betonte, durch Hochwerden des Wirbels der Ventralen und damit durch Herausbildung einer hohen Area zu Formen wie „Cyrtia", „Cyrtina", „Bittnerula", und „Suessia" führen, das sind „Gattungen", deren Arten wiederholt aus verschiedenen Spirifer- oder Spiriferina-Arten entstanden, und bei denen das Delthyrium durch ein Syndeltarium geschlossen werden kann, in dem häufig eine runde Stielöffnung frei bleibt. †Martinia M'Coy, †Syringothyris Winch., †Ambocoelia Hall, †Verneuillina H. u. Cl. (Devon, Karbon) schließen sich eng an Spirifer an. Eigentümlich ist der mitteldevonische, radialgerippte †Uncites Defr., erwachsen von keulenförmigem

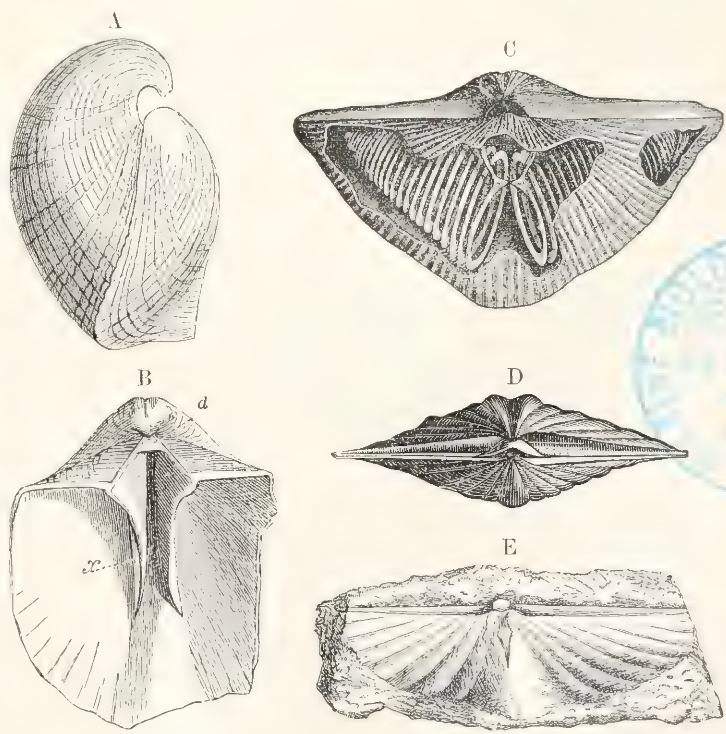


Fig. 33. A, B †Spirifer mosquensis Vern. Kohlenkalk, Unterkarbon; Miatschkowo bei Moskau. A Profilansicht, B Ventralklappe von innen, d beginnendes Syndeltarium, x Zahnstütze. C †Spirifer striatus Sow. Kohlenkalk, Unterkarbon, Irland. Unter der teilweise aufgebrochenen Dorsalen sind die mit den Spitzen auswärts gewendeten Spiralkegel des Armgerüsts mit unvollständigem Jugum sichtbar. $^3/_4$ natürlicher Größe. D †Spirifer speciosus Schloth. sp. Mitteldevon; Gerolstein, Eifel (von hinten). E †Spirifer macropterus Goldf. Unterdevon, Koblenz-Grauwacke; Koblenz. Steinkern der Ventralen. Aus Zittel.

Umriß, mit langgezogenem, spitzem, oft asymmetrischem Wirbel der Ventralen und ganz eingekrümmtem Wirbel der Dorsalen; das sehr große Delthyrium ist durch ein Deltarium, dessen Hälften nach innen konvergieren, ganz geschlossen.

†Athyridae. Obersilur bis Trias. Neben †Spirifer beginnt im Obersilur der athyride Gerüsttypus (s. S. 168, Fig. 12c), den eine sehr große Anzahl von Gattungen besitzen, die in ihrer äußeren Form — gerundet fünfseitiger Umriß — und durch den meist durchbohrten Wirbel der Ventralen ebenso an †Atrypiden wie an Terebratulaceen erinnern.

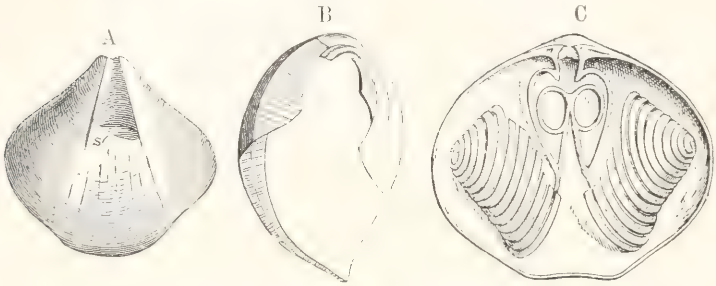


Fig. 34. †Merista herculea Barr. Unterdevon, F_2; Konieprus, Böhmen. A Ventralschale, z. T. aufgebrochen, mit Spondylium s zwischen den Zahnstützen. B aufgebrochene Schale mit Zahnstützen und Septen. C Dorsalklappe mit Spiralkegeln und kompliziertem Jugum. Aus Zittel.

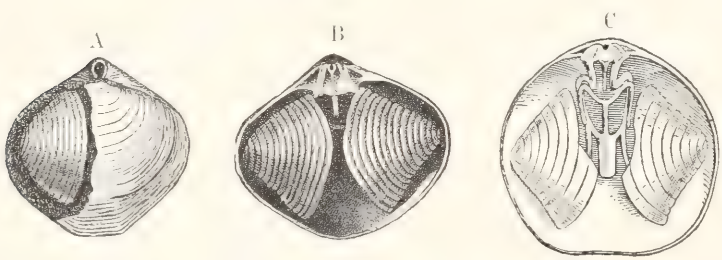


Fig. 35. †Athyris (†Spirigera) concentrica v. Buch sp. Devon. Aus Zittel. A ganzes Exemplar von der z. T. aufgebrochenen Dorsalseite. B Dorsalklappe mit Armgerüst; unter dem Wirbel das Viszeralforamen. C Armgerüst von der Ventralseite gesehen, mit kompliziertem Jugum.

Die sehr verschiedenartige Konstruktion des Jugum zwischen den Primärlamellen des Gerüstes wird zur Scheidung von Gattungen und Unterfamilien verwertet: †Rhynchospirinae mit einfach V-förmigem Jugum (†Rhynchospira Hall, Devon bis Karbon; †Homoeospira H. u. Cl., Obersilur; †Ptychospira H. u. Cl., Devon bis Karbon; †Retzia King., Devon; †Eumetria H. u. Cl., Unterkarbon; †Hustedia H. u. Cl., Oberkarbon); †Hindellinae, mit hinten kurz gespaltenem Joch (†Hindella Dav., Obersilur, Devon; †Nucleospira Hall — Fig. 12c —, Obersilur bis Karbon; †Leptocoelia Hall, Obersilur, Devon; die kleinwüchsige konvex-konkave †Anoplotheca Sandb., Devon). Kompliziertere Juga mit verschieden gestalteten rückwärtigen und auch einfacheren vorwärtigen Fortsätzen sind den †Athyrinae eigen (†Meristina Hall, Obersilur; †Merista Suess. — Fig. 34 — Obersilur, Devon; †Meristella Hall, Devon; †Camarophorella H. u. Cl., Unterkarbon; †Athyris M'Coy = †Spirigera d'Orb., Devon bis Trias; †Plicigera Bittn., Trias). Die langlebige †Athyris — Fig. 35 — mit besonders oft lamellös abstehenden Anwachsstreifen, mit oft deutlichem „Viszeralforamen" wird vor dem Erlöschen des Typus in der alpinen Trias durch Abspaltung einer ganzen Anzahl neuer Typen, darunter die „cincte" †Plicigera Bittn., mit mehreren Untergattungen, besonders wichtig.

Zweimal zweigen von den Athyriden diplospire (s. S. 169) Formen ab; einmal im Mitteldevon — †Kayseria Dav. — und dann in der alpinen Trias die kleinwüchsigen, enge mit †Athyris verbundenen †Didymospira Sal. (= Diplospirella, Pexidella, Euractinella, Anisactinella Bittn.).

†Koninckinidae. Trias, Lias. In der oberen Trias der Alpen entstand, wie Bittner es als wahrscheinlich zeigen konnte, aus diplospiren Athyriden die Gruppe kleinwüchsiger Formen mit koninckinid-diplospirem Gerüst (s. S. 168, Fig. 12d). Die konvex-konkaven Schälchen sind meist faserig, haben über kurzem, geradem Schloßrande in z. T. ganz niedriger Area ein Syndeltarium. Entsprechend der konkaven Dorsalen sind die Basen der niedrigen Spiralkegel gegen die Dorsale, die Spitzen gegen die Ventrale gerichtet: †Koninckina Suess., †Koninckella M. Chalm., †Koninckodonta Bittn., †Amphiclina Lbe. — Fig. 12d — (Trias, Lias) haben meist durchbohrten Wirbel. †Thecospira Zugm. (Rhät der Alpen) mit faseriger punktierter Schale, mit zu einer spiralen Rinne verwachsener Diplospirale ist durch die festgewachsene ventrale Schale äußerlich einem Thecidium ähnlich.

Die recht verschiedenen Formen der †Spiriferacea veranlaßten Diskussionen über die Verwandtschaftsverhältnisse untereinander und zu den übrigen Testikardinen. M. Neumayr zog die Parallelen:

†Atrypidae — Rhynchonellidae,
†Nucleospiridae (Athyridae) — Terebratulidae,

†Koninckinidae — Strophomenidae, †Productidae.

Solche Vergleiche ergeben sich aus den Schalenformen ja sehr leicht, aber sehr schwer ist es, wie auch Neumayr betonte, Anzeichen für mehr als rein äußerliche Parallelen zu finden. Sollten Spiralgerüste mehrfach, auf getrennten Wegen aus verschiedenen Grundformen entstanden sein, so wie diplospire Gerüste zweimal im Devon und in der Trias unabhängig voneinander entstanden? Das anzunehmen ist möglich, zu beweisen ist es nicht.

Die †Koninckiniden sind sicher nicht aus den ihnen formähnlichen †Leptäniden oder †Productiden geworden, sondern aus †Athyriden.

Die naheliegende Ueberlegung (Hall und Clarke), die differenziertesten Armgerüste der Spiriferaceen wären auf dem Wege 1. Crura-Rhynchonellacea, 2. Schleifen-Terebratulacea, 3. Spiralen-Spiriferacea entstanden, läßt sich mit der zeitlichen Aufeinanderfolge der Typen nicht gut vereinigen: Rhynchonellacea Untersilur, Spiriferacea (Atrypidae) Untersilur, Terebratulacea Unterdevon. Der von Beecher und Schuchert erwiesene gleiche Gerüstanfang bei Atrypiden und Terebratuliden läßt natürlich auf genetische Beziehungen zwischen beiden Typen schließen, und in den komplizierteren Gerüsten der †Athyriden könnte man vielleicht eine Parallelrichtung zu dem Terebratellidtypus sehen, aber eine wirkliche Klärung der möglichen Beziehungen läßt sich auch nach den z. B. von Beecher und J. M. Clarke studierten Jugendformen der verschiedenen Gruppen nicht erzielen. Ob zu den Rhynchonellaceen überhaupt irgendwelche näheren Beziehungen existieren? Die Rhynchonellen mögen in Orthisähnlichen Formen wurzeln. Nach den Schalenanfängen könnte auch für die erst im Obersilur einsetzenden †Spiriferidae im engeren Sinne Orthisähnlichkeit der Ausgangsform angenommen werden. Ob dann vielleicht †Atrypidae-, †Athyridae-Koninckinidae auf der einen, †Spiriferidae auf der anderen Seite zwei von Anfang an ganz, verschiedene Stämme sein mögen? Das sind Fragen, deren Beantwortung heute noch nicht gegeben werden kann.

i) Subordo. Terebratulacea (Ancylopegmata Waagen, Zittel) Terebratulidae, Terebratellidae, †Stringocephalidae. Unterdevon bis jetzt; Blüte in Jura und Kreide; neues Aufblühen in der Jetztzeit.

Als letzter der großen Brachiopodenstämme erscheinen im Unterdevon die Terebratulaceen mit schleifenförmigen Armgerüsten (s. S. 166). Die gerundet fünfseitigen bis ovalen oder elliptischen, meist bikonvexen, seltener konvex-planen bis konvex-konkaven, meist glatten, hin und wieder kräftig radial gerippten Schalen sind fast ausnahmslos deutlich punktiert mit oft in die Länge gezogenen Perforationen. Die Schalenränder können in einer Ebene liegen („Cinctae" Quenstedt); häufig ist in der Dorsalen ein Wulst, der oft sekundär gefaltet „biplikat" wird, bei manchen Gruppen ein Sinus vor handen. Der Wirbel der Ventralen ist mit wenigen Ausnahmen von einem runden bis ovalen Foramen durchbohrt, unter dem meistens ein Deltarium sectans ausgebildet ist. Selten greift die weitbleibende Stielöffnung — bei primitiv scheinenden Formen — in die Dorsale ein.

Terebratulidae. Das meist kurze Armgerüst steht in keinem Zusammenhang mit dem häufig vorhandenen gewöhnlich kurzen Medianseptum der Dorsalen. Unterdevon bis jetzt.

†Centronellinae, Terebratulinae, †Megalanterinae (†Tropidoleptinae).

†Centronellinae, mit centronellidem Armgerüst (s. S. 166). Unterdevon bis Obertrias.

Die meist kleinwüchsigen, glatten †Centronella Bill. — Fig. 36 — mit kurzer vorderer Brücke der einfachen Armschleife und die großwüchsigere, langovale, radial gerippte †Rensselaeria Hall — Fig. 37 — mit langausgezogener Brücke leiten im Unterdevon den einfachsten Terebratulaceentyp ein und setzen ihn mit zahlreichen Untergattungen durch das Paläozoikum fort. In den kleinwüchsigen †Juvavella, †Nucleatula, †Dinarella Bittn. und †Aspidothyris Dien. ist er bis in die obere alpine Trias zu verfolgen.



Fig. 36. †Centronella glansfagea Bill. (vgl. Fig. 10A). Mitteldevon; New York. Aus v. Stromer.



Fig. 37. †Rensselaeria marylandica Hall (vgl. Fig. 10B). Unterdevon; Cumberland, Maryland. ½ natürlicher Größe. Nach Hall und Clarke.

Terebratulinae, mit terebratulidem Gerüst (s. S. 166 Fig. 10C). Devon bis jetzt.

Im Devon stellen sich auch bereits Formen ein, deren Schleife nach kurzer rückwärtiger Umbiegung eine ventral gewölbte Brücke bildet: das glatte †Dielasma King — Fig. 10C — (Devon bis Perm) mit oft großer Schloßplatte, †Cranaena Hall (Devon) mit stark divergierenden absteigenden Aesten. Ihnen folgen die randlich gefalteten †Dielasmina Waag. (Karbon), †Hemiptychina Waag. (Karbon, Perm), die dickgewölbte †Notothyris Waag. (Karbon) mit groben kurzen Randfalten. Seit der Trias existiert die in Jura und Kreide mit einem Heer von Formen blühende †Terebratula Klein — Fig. 38 — (Trias bis Tertiär) mit glatten Schalen, oder in der Dorsalen breit gewulstet, oder biplikat (Fig. 38C), im Jura manche Riesenformen produzierend, wie †Terebratula immanis Zejs. von mehr als 10 cm Länge. An sie reihen sich eine Menge Untergattungen: die glatte †Zugmeyria und die biplikate †Rhaetina Waag. (Trias), die dick gewölbte „nucleate" †Propygope Bitt. (Trias) und †Glossothyris Douv. (Jura) mit ± tiefem

Sinus der Dorsalen und Stirnbucht, die zu der dem Tithon besonders charakteristischen †Pygope Link (Fig. 38 G bis J) führt, deren Schalen — die Stirnbucht flügelartig umwachsend — von einem runden Loch durchsetzt sein können; †Dictyothyris Douv. (Jura) (Fig. 38 K) mit einem durch eine grobe Falte geteilten Sinus der Dorsalen und mit hohlen Höckerchen an der Kreuzung der dichten radialen Rippen und der groben Anwachsstreifen. Im Jungtertiär zweigt von †Terebratula die heute nahezu kosmopolitische Liothyrina Oehl. ab.

Die triadische †Coenothyris Douv. mit der im Muschelkalk ungemein häufigen †Coenothyris vulgaris Schloth. sp. (Fig. 38 E, F) und ihren Verwandten — ovale Formen mit flachem Dorsalwulst, die aufsteigenden

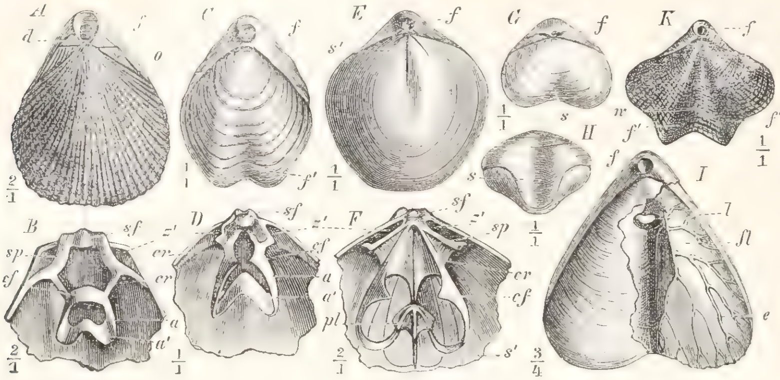


Fig. 38. Fossile Terebratulidae. A, B Terebratulina †gracilis Schloth. sp. Senon, obere Kreide; Dover, England (B Dorsale von innen). C, D Terebratula †biplicata Sow. Cenoman, obere Kreide; Warminster, England (D Dorsale von innen). E, F †Coenothyris vulgaris Schloth. sp. Muschelkalk, Trias; Recoaro, Oberitalien (F Dorsale von innen). G, H †Pygope Aspasia Men. Mittlerer Lias; Sizilien (H Stirnansicht). J †Pygope diphya auct. Tithon, oberster alpiner Jura; Trient, Südtirol. K †Dicthyotyris coarctata Park. sp. Oberer Dogger, Jura; England. Aus Steinmann. a absteigender, a′ aufsteigender Ast des Armgerüstes; cr Crura; cf Cruralfortsatz; d Deltarium, e Eindrücke der Mantelsinus, f Foramen, f_1 Medianfalte im Wulst, l Loch in der Schale von †Pygope; o Seitenohr der Dorsalen von Terebratulina, pl Medianplatte des Gerüsts von †Coenothyris, s Sinus, s′ Medianseptum, sf Schloßfortsatz, sp Zahnplatte, w Wulst, z′ Zahngrube.

Aeste des kurzen Gerüstes laufen in eine nicht vom Medianseptum getragenen Platte aus — nimmt unter den Terebratulinen eine Sonderstellung ein.

Im Jura beginnt Terebratulina d'Orb. (Fig. 38 A, B) mit geradem Schloßrand der Dorsalen, mit fein radialgestreiften Schalen und mit kleiner Ringschleife (Jura bis jetzt), an die wohl die konvex-plane Disculina Desl. (Jura bis jetzt) anzuschließen ist. Mit Terebratulina stimmt das Armgerüst der seit dem Pliozän Siziliens bekannten Discolia F. u. Oehl. überein. Bei Eucalathis F. u. Oehl. (? Jura, rezent) und bei der langgeschnäbelten Agulhasia King (Kreide bis jetzt) mit hoher durch eine Rinne geteilter Area unter dem Wirbel ist die Schleife des sonst an Terebratulina gemahnenden Gerüstes nicht durch eine Querspange zwischen den Crurenenden zu einem Ringe geschlossen.

†Megalanterinae, mit megalanteridem Gerüst (s. S. 166), Unterdevon bis Karbon.

Lange Gerüstschleifen mit langen aufsteigenden Aesten finden sich bei mehreren „cincten" Formen bereits im Unterdevon: †Megalanteris Oehl. (Devon), großwüchsige, bikonvexe, breit ovale Formen, an deren Armgerüst lange Crurenfortsätze über die Abzweigungsstelle der Schleifen und über die Querbrücke der aufsteigenden Aeste hinaus nach vorn ragen (Fig. 10 D). †Cryptonella Hall (Devon, Karbon), †Harttina H. u. Cl. (Karbon), deren mehr oder weniger schlanke, ovale, glatte Schalen †Centronella gleichen, haben wie †Zeillerien und viele mesozoischen „Waldheimien" scharfe Wirbelkanten und Armgerüste, die lebhaftest an die der lebenden Magellanien anklingen. Aber wenn zudem auch noch bei †Harttina ein langes Medianseptum in der Dorsalen vorkommt, und die Schleifenränder mit Stacheln besetzt sind, so läßt sich doch keine Verbindung mit mesokänozoischen Terebratelliden konstruieren. Die †Megalanteriden liefern keinen Anhalt dafür, daß die aufsteigenden Aeste von den absteigenden getrennt angelegt würden. Vielmehr kann man nach †Eunella Hall (Devon, mit †Dielasma verwandt), mit längeren absteigenden Aesten, den Megalanteridtypus durch einfaches Wachsen aus dem Terebratulidtypus ableiten.

†Tropidoleptinae; Unter- und Mitteldevon.

†Tropidoleptus Hall, mit tropidoleptidem Gerüst (s. S. 166, Fig. 10 E).

Als „terebratellide" Seitengruppe der Terebratulidae könnte die auf das Devon beschränkte Gattung †Tropidoleptus (Fig. 39) aufgefaßt werden, bei der die einfache, fast noch centronellide schlanke Schleife ihre distalen Enden auf ein in der Mitte der Dorsalen besonders hohes Medianseptum stützt. Die ganze Form ist gegenüber den Zeitgenossen unter den Tere-

bratuliden ganz fremd. Die konvex-planen bis konvex-konkaven, grob punktierten Schalen sind grob radial gefaltet; der Schloßrand ist gerade, lang, selbst noch bei größeren Stücken mit ausgezogenen Seitenecken; in beiden

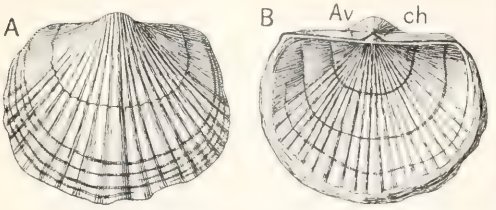


Fig. 39. †Tropidoleptus carinatus Conr. Unterdevon; New York. Nach Hall und Clarke. A Ventralklappe, B Dorsalklappe, Av Ventralarea, ch Chilidium der Dorsalklappe.

Klappen sind niedrige Areen ausgebildet, das dreiseitige Delthyrium der Ventralen ist offen und über dem kräftigen Schloßfortsatz der Dorsalen wölbt sich ein deutliches Chilidium. Das ganze Aeußere gleicht viel mehr einer Strophomenacee, Orthide, als einer Terebratulacee. Das Vorkommen ähnlicher äußerer Formen bei meso-känozoischen Megathyriden, das Hall und J. M. Clarke betonen, klärt nichts in bezug auf die Herkunft von Tropidoleptus. Und es ist hier wohl die Frage berechtigt, ob Tropidoleptus überhaupt mit den Terebratulaceen vereinigt werden darf, ob nicht möglicherweise ein Orthidentyp vorliegt, der zu kurzen Cruren ein einfach schleifenförmiges Armgerüst erwarb.

Terebratellidae (Waldheimiidae). Trias bis jetzt. Megathyrinae, Dallininae, Magellaninae.

Terebratulaceen, deren Schleifengerüst meist mit langen aufsteigenden Aesten dauernd oder nur in der Jugend an ein Medianseptum der Dorsalen gebunden ist, beginnen in der Trias.

Die Beobachtungen über die Genesis terebratellider Gerüste (s. S. 168 Fig. 11) führten Beecher zu der Ueberzeugung, daß die Anfangsstadien dieser Gerüste als definitive vorkämen bei einigen

Megathyrinae. Lias bis jetzt.

Kleinwüchsige Formen mit geradem Schloßrand, mehr oder weniger deutlichen Areen in beiden Klappen, meist mit weiter Stielöffnung und zum Teil mit megathyriner Schleife (s. Fig. 10 F).

Die kleine ovale Gwynia King (Diluvium, rezent) ohne kalkiges Gerüst, ohne Medianseptum, †Zellania Moore (Lias), klein, oval, mit niedrigem Septum, gerüstlos, aber mit erhöhter Randleiste in der Dorsalen; Cistella Gray (Kreide bis jetzt) (s. zoologischer Teil, Fig. 14) mit geradem Schloßrand, weiter Stielöffnung in beiden Klappen, mit einfacher, randlich liegender, weiter Schleife, die distal an ein Medianseptum gebunden ist, sind — zusammen mit Megathyris d'Orb, Fig. 10 F, (Jura bis jetzt), deren grobgerippte, halbkreisförmige Schalen in der Dorsalen eine breite, randlich liegende Schleife haben, die durch 3 oder 5 vom Rande radial gerichtete kurze Septen festonartig gebuchtet ist — früher mehrfach den Thecidiiden angeschlossen worden. Die systematische Stellung dieser Formen ist keine eindeutige. Daß Gwynia und Cistella in genetischer Beziehung wirklich die Rolle von Ausgangsformen für Terebratelliden zukäme, ist ihrem geologischen Auftreten nach ganz ausgeschlossen. Die große zeitliche Distanz verhindert es auch, etwa Megathyris und Cistella als Abkömmlinge des devonischen †Tropidoleptus aufzufassen. Wenn diese Megathyrinen überhaupt zusammengehörend mit den Terebratelliden zu vereinigen sind, dann dürften sie eher als Rückbildungen aufzufassen sein, denn als Primitivformen.

Dallininae und Magellaninae (Waldheimiidae), Trias bis jetzt.

Beecher schied die Terebratelliden mit langer Schleife, langen aufsteigenden Aesten nach den bei der Entwickelung des Gerüstes durchlaufenen Stadien in zwei Gruppen:

1. Dallininae, Stadien: (Gwynia, Cistella), Platidia, Ismenia, Mühlfeldtia, Terebratalia, Dallina.

2. Magellaninae, Stadien: (Gwynia, Cistella), Bouchardia, Magas, Magasella, Terebratella, Magellania.

Da die Endgerüste beider Gruppen fast vollkommen gleich werden können, so ist ohne Kenntnis des Entwickelungsganges die Entscheidung, wohin die einzelnen Formen zu stellen, eine unsichere, bei fossilen Formen oft unmögliche.

Die Dallininae sind die früher auftretende Gruppe; sie beginnen in der Trias mit gewöhnlich als „Waldheimia" zusammengefaßten Formen Durch das bei den rezenten Macandrevia cranium und Dallina floridana (vgl. Fig. 11) beobachtete Gerüststadium, das Beecher platidiform nennt, das in dem einfachen absteigenden und stirnwärts zusammenstoßenden Aesten vollkommen mit dem centronelliden Typus der Terebratulaceen übereinstimmt, ergibt sich der Anschluß der Dallininae an die paläozoisch-triadischen Centronelliden und zwar sowohl morphologisch, als zeitlich (Trias), als geographisch (die jüngsten Centronelliden und die ältesten Dallininen begegnen sich in der Tethys der Trias).

Die mesozoischen Dallininen („Waldheimia") — Fig. 40 — sind vorwiegend Formen mit kleinem Foramen im Wirbel, mit scharfen Wirbelkanten, deren Schleife (bei erwachsenen) nicht durch ein Joch an das meist lange Medianseptum der Dorsalen gebunden, also wieder „megalanterid" ist. Teils sind die Formen „cincte": †Zeilleria Bayle, †Microthyris Desl., Trias bis Kreide, teils Formen mit langem Dorsalsinus: †Aulacothyris Douv., Trias bis Kreide, †Cruratula, †Camerothyris Bittn., Trias, †Epicyrta v. B., Jura, teils Formen mit breitem einfachem †Orthotoma Qu., Jura, oder gefaltetem Dorsalsinus, †Antiptychina Zitt., Jura bis Kreide; radial gefaltet, †Fimbriothyris Desl., Jura, biplikat,

†Plesiothyris Douv., Jura. Alle dürften untereinander nahe verwandt sein.

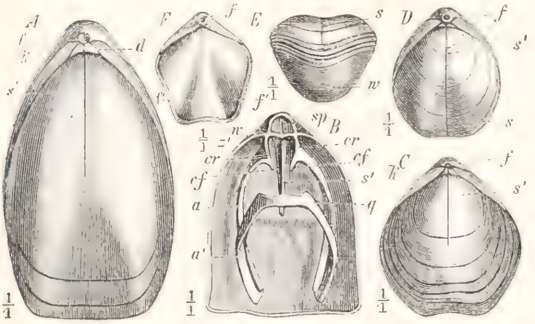


Fig. 40. Mesozoische Dallininae (Waldheimien). A †Zeilleria (Microthyris) lagenalis Schloth. sp. Cornbrash, Bathonien, mittlerer Jura; England. B †Zeilleria (Microthyris) digona Sow. sp. Great Oolite, Bathonien, mittlerer Jura; England. (Dorsale von innen.) C †Zeilleria numismalis Lam. sp. Mittlerer Lias, unterer Jura; England. D, E †Aulacothyris impressa Br. sp. Unterer Oxford, oberer Jura; Württemberg. F †Antiptychina bivallata Desl. sp. Callovien, mittlerer Jura; Ardèche, Frankreich. a absteigende, a′ aufsteigende Aeste des Armgerüsts, cr Crura, cf Cruralfortsätze, d Deltarium, f Foramen, f′ Wulstfalten, k Arealkanten, q Querbrücke des Armgerüsts, s Sinus, s′ Medianseptum, w Wulst. Aus Steinmann.

Bei anderen ist die Armschleife erwachsen an das Medianseptum gebunden, so bei der grobgefalteten †Jsmenia King, Jura, der radialgerippten Megerlea King (Fig. 41)

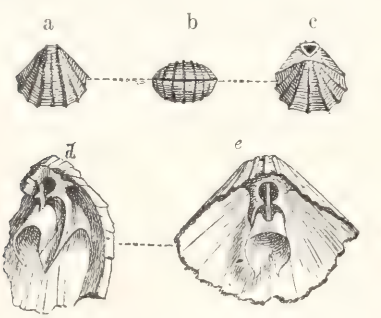


Fig. 41. Megerlea (Trigonellina) †pectunculus Schloth. sp. Oberer Jura; Engelhardtsberg, Franken. a Ventralseite, b Stirnseite, c Dorsalseite, natürliche Größe. d, e Armgerüst in lateraler und ventraler Ansicht. Vergrößert. Aus Zittel.

(= Mühlfeldtia Bayle mit der rezenten Frenulina Dall) Jura bis jetzt, bei dem grobradialgerippten †Trigonosemus Kön. (Fig. 42) mit großer flacher Area und gekrümmtem Wirbel der Ventralen (Kreide), bei der lang geschnäbelten †Lyra Cumb. (Fig. 43) (Kreide) und bei der kleinen, ziemlich grobpunktierten, meist glatten, rundlichen †Kingena Dav., Kreide; das gleiche ist der Fall bei der känozoischen Terebratalia Beech. und bei Laqueus Dall, bei dem vom Medianseptum zwei Joche zum ab- und aufsteigenden Ast ausgehen. Bei der quartären Dallina Beech. (Diluvium, rezent) und der seit dem Pliozän lebenden Macandrevia King

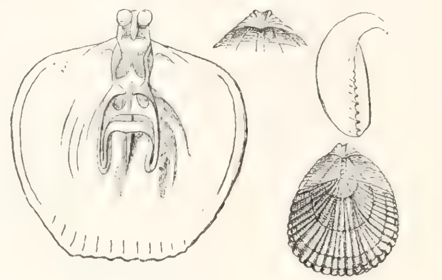


Fig. 42. A †Trigonosemus elegans Defr. sp. Senon, obere Kreide; England. Inneres der Dorsalklappe, vergrößert. B †Trigonosemus Palissyi Woodw. Senon, obere Kreide; Ciply, Belgien. Dorsalansicht, Profilansicht und vergrößerter Wirbel. Aus Zittel.

entbehren nur die Endstadien des Gerüstes des Joches vom Septum zu den absteigenden Aesten. In der kleinen, glatten, bikonvexen, kurzovalen Platidia Costa (nur rezent) mit grob punktierten Schalen, mit großem rundem Foramen, das auch in die Dorsale eingreift, ohne Deltaria, mit kurzer centronellider Schleife, die distal an ein kurzes hohes Septum gebunden ist, ist nach den auch sonst bei den Terebratelliden beobachteten Resorptions- und Reduktionserscheinungen des Gerüstes viel eher eine reduzierte Form zu sehen als, wie es nach Beecher sein sollte, ein persistierendes Durchgangsstadium der differenzierteren Formen.

Die lebenden Dallininen sind mit Ausnahme von Platidia, einiger Macandrevien und einer Megerlea auf die Meere der Nordhemisphäre beschränkt.

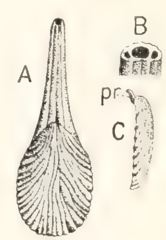


Fig. 43. †Lyra Meadi Cumb. Obere Kreide; England. Nach Davidson. A Dorsalseite, B Querschnitt durch den langgezogenen Schnabel, mit verlängerten Zahnstützen. C Dorsale von der Seite, pr Schloßfortsatz.

Die Gruppe der Magellaninae, bei denen statt des centronelliden = platidiformen Stadiums ein bouchardiformes und megerliniformes durchlaufen wird, und wo die Entwickelung der aufsteigenden Aeste als Ringschleife am Medianseptum der der absteigenden Aeste vorauseilt, existiert seit dem Jura mit besonderer Blüte in Jura und Kreide.

Bei der meist radialgerippten breiten Terebratella d'Orb. (Fig. 8b) (Jura bis jetzt) mit großem Foramen, meist mit Deltarium discretum sind erwachsen, die absteigenden Aeste durch ein meist schmales Joch mit dem Medianseptum verbunden (Fig. 11, G a und zoologischer Teil Fig. 5 A, B). Bei der kleinwüchsigen, glatten konvex-

planen †Magas Sow. (Kreide) — Fig. 11, E a_1 — mit stark gekrümmtem Wirbel, mit schwach entwickeltem Deltarium und bei †Rhynchorina Oehl. (Kreide) mit langem Schloßrand und niedrigen Wirbeln ist das Gerüst an ein ungewöhnlich hohes Septum gebunden; die sehr breit beginnenden aufsteigenden Aeste stoßen in der Mitte nicht zusammen. In der rezenten Magasella Dall — Fig. 11 F a_1 — in der Form Terebratella gleichend, ist die Ringschleife der aufsteigenden Aeste sehr zart. Das Gerüst der seit dem Jura lebenden Magellania Bayle (Waldheimia King, Neothyris Douv. s. den zoologischen Artikel „Brachiopoda" Fig. 12) ist erwachsen nicht an ein Medianseptum gebunden, es gleicht vollkommen dem erwachsener Dallinen und Macandrevien.

Die miozäne †Mannia Dew. von Magasähnlicher Form, bei der die absteigenden Aeste nicht mit dem Medianseptum verbunden sind, und wo vom Septum nicht zu einer Schleife vereinigte Kalkbänder ausgehen, und die lebenden Bouchardia Dav., Megerlina Desl., Kraussina Dav., deren Gerüst der absteigenden Aeste entweder ganz oder wie bei Megerlina bis auf einen kleinen distalen Rest entbehrt, und wo die rudimentären aufsteigenden Aeste nicht zu einer Schleife vervollständigt sind, lassen sich geologisch wieder nicht als Durchgangsstadien für die differenzierteren Formen wie †Magas, Terebratella, Magellania erweisen. Sie sind eher regressive Formen als persistente Primitivstadien.

Die lebenden Magellaninen sind auf die Meere der Südhemisphäre beschränkt.

†Stringocephalidae. Devon. †Stringocephalus Defr. mit stringocephalidem Gerüst (s. S. 168 und Fig. 10 G).

Vollkommen unvermittelt steht allen Ancylopegmaten die Gattung †Stringocephalus (Fig. 44) aus dem mittel- und westeuropäischen (? Unter- und) Mitteldevon und aus Kanada gegenüber. Die anfangs flachen, sehr breit ovalen Schalen mit gerade nach hinten gestrecktem Wirbel wachsen bis zu faustgroßen, kugelig geblähten Formen mit klauenförmig über die Dorsale gekrümmtem, spitzem Wirbel an. Das große dreiseitige Delthyrium wird durch zu einem Syndeltarium verschmelzende Platten bis auf ein enges, rundes Foramen unter dem Wirbel geschlossen; an dieses setzt nach innen ein Kalkrohr an. Der mächtige Schloßfortsatz greift distal gespalten um ein kräftiges Medianseptum der Ventralen. Die dicke, glatte Schale ist außen unpunktiert, innen punktiert. Die einzige sichere Art †Stringocephalus Burtini Defr. ist ein gutes Charakterfossil für das obere Mitteldevon.

4. Geologische Verbreitung und Bedeutung der Brachiopoden. Seit dem Unterkambrium[1]) sind Brachiopoden — ohne erkennbare Verbindung mit anderen Evertebratengruppen — aus marinen Ablagerungen bekannt, und besonders im Paläozoikum gehören sie zu den allerhäufigsten Versteinerungen; im Kambrium teilen sie allein mit den Trilobiten die Herrschaft über die Meere.

Schon im Unterkambrium stehen Inartikulata und Artikulata getrennt einander gegenüber, doch so, daß erstere weit überwiegen. Walcott kennt jetzt aus dem Unterkambrium 20 Gattungen, unter denen 15 Atremata und Neotremata 5 protrematen †Orthiden und †Syntrophiiden gegenüberstehen. Die Vorherrschaft der Inartikulaten bleibt durch das Kambrium gewahrt: 33 Gattungen der Obolaceen, †Acrotretaceen, Discinaceen, Craniaceen gegenüber 13 Gattungen der †Orthiden, †Strophomeniden und †Pentameraceen.

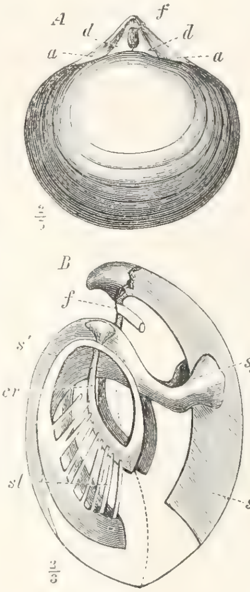


Fig. 44. †Stringocephalus Burtini Defr. sp. Mitteldevon; Paffrath bei Köln. A Jugendliches Exemplar, Dorsalansicht. B Inneres beider Klappen, Lateralansicht. a Ventralarea, cr Crura, d Deltarium zu einem Syndeltarium verschmelzend, f Foramen mit Syrinx, ss' Mediansepten, sf Schloßfortsatz, st stabförmige Fortsätze der Armschleife. Aus Steinmann.

Im Untersilur gehen die Inartukilaten sehr stark zurück, sie geben die Vorherrschaft an die Artikulaten ab. Mächtig blühen die Protremata auf (†Orthiden, †Strophomeniden, †Leptaeniden, die †Clitambonitiden und †Porambonitiden), die telotremen Rhynchonellaceen beginnen, und die †Spiriferaceen setzen mit den †Atrypiden ein, zu denen im Obersilur die †Spiriferiden, †Athyriden und dann protreme †Pentameraceen in großer Zahl kommen. Von den Inartikulaten existieren fast nur noch die wenigen Typen, welche in die Jetztzeit fortsetzen: Lingulidae, Discinidae, Craniidae und vereinzelte †Trimerellen, †Acrotretiden, †Trematiden.

Im Devon treten zu den noch reicher entfalteten †Spiriferaceen und †Strophomenaceen die Terebratulaceen, welche aber mit den Rhynchonellaceen im Paläozoikum verhältnismäßig wenig Terrain gewinnen. Im Karbon bis Perm gehen die †Orthiden, †Strophomeniden, †Leptae-

[1]) Walcotts frühere Angaben über Brachiopoden im Algonkium Nordamerikas sind wieder aus der Diskussion verschwunden.

niden, †Pentameraceen langsam zurück, dafür entfalten sich nun mächtig die †Productiden, welche neben †Spiriferiden und †Athyriden vorherrschen. Viel bemerkt wurde es, daß zu Ausgang des Paläozoikums im Bereich des alten, äquatorial gerichteten Mittelmeeres sich unter den Strophomenaceen eine Menge aberranter Typen einstellen: die †Richthofeniiden, †Lyttonien, asymmetrisch werdende †Strophomeniden — stiellose, zum Teil festgewachsene Formen.

In der Trias wechselt das Bild. Von paläozoischen Typen herrschen nur noch †Spiriferiden und †Athyriden, von welch letzteren die diplospiren †Koninckiniden abspalten. Die Protremen sind bis auf die nun einsetzenden Thecidiiden erloschen, dafür erblühen jetzt besonders reich in obertriadischen Meeren die Rhynchonellaceen und Terebratulaceen.

Bis in den unteren Jura (Lias) sind noch vereinzelt †Spiriferiden (†Spiriferina, †Suessia) und †Koninckiniden zu verfolgen, unvermittelt tauchen noch einmal †Leptaeniden (†Cadomella) auf, dann herrschen in Jura und Kreide uneingeschränkt die Rhynchonellaceen und vor allem die Terebratulaceen, neben denen Linguliden, Disciniden, Craniiden und Thecidiiden eine nur unbedeutende Rolle spielen.

Das Tertiär ist eine Zeit starken Rückganges der Brachiopoden und heute existieren eigentlich nur kümmerliche, wenige Endzweige des einst so mächtig verästelten Brachiopodenstammes.

Unter den lebenden Formen dominieren die Terebratulaceen, die mit 112 Arten in erneuter Blüte stehend, zum Teil wie in Platidia, Bouchardia, Kraussina, Megerlina in Verkümmerung begriffene Zweige besitzen. Alle anderen Typen — 15 Rhynchonelliden, 15 Linguliden, 7 Disciniden, 7 Craniiden, 2 Thecidiiden — stehen weit hinter den Terebratulaceen zurück. Von den lebenden Arten sind 25 — etwa $^1/_7$ — in 15 Gattungen auch fossil bekannt, zumeist erst seit dem Pliocän. Und von den 33 lebenden Gattungen sind 23, die aus der Vorzeit in das Jetzt hinübergerettet sind, darunter Lingula seit dem Untersilur, einzelne Terebratulaceen und Rhynchonelliden seit dem Jura, Discinisca, Crania und Thecidium seit der Kreide.

Neben meist kurzlebigen Gattungen sehen wir andere wenige, die gewaltige Zeiträume überdauerten, Lingula die langlebigste: ihre große Unempfindlichkeit gegenüber Milieuänderungen vermag das Auffallende zu erklären.

Die Brachiopoden der Vorzeit bevorzugten Gebiete kalkiger, kalkigmergliger und kalkigsandiger Sedimente, deren manche sie in ungeheurer Individuenzahl erfüllen: Brachiopodenkalke im Silur mit Choneten, Pentameren, Spiriferen, Rhynchonellen, im Devon, Karbon, Perm, Trias, Jura, Riffkalke im Devon, Spiriferen„sandsteine" im Devon. Tonige Ablagerungen sind Brachiopoden-ärmer, obwohl sie auch in solchen nicht fehlen.

Zumeist waren auch die Brachiopoden der Vorzeit wie die Mehrzahl der Lebenden auf Gebiete im Bereich der Kontinentalstufe beschränkt. Dabei dürften sie mit wenigen Ausnahmen — †Obolus im „Ungulitensand", Lingula †Krausei in glaukonitischem Cenomansandstein, und wenige andere — die Brandungszone gemieden haben, wenigstens gilt das für gestielte und freilebende Formen, die nicht wie Lingula sich in Sand zu vergraben vermögen. Die Abwanderung mancher Formen in die Tiefen jenseits der Kontinentalstufe begann wohl erst im Mesozoikum (Schuchert).

Die Brachiopoden gehören dem Benthos an. Auffallend ist unter diesem Gesichtswinkel das Auftreten mancher Inartikulaten in bituminösen, pyritreichen Mergelschiefern, die sonst der Benthosfauna ganz entbehren: Oboliden, Linguliden, Disciniden. Die einzig mögliche Erklärung für das Vorkommen dieser Formen in den als fossile „schwarze Meere" (Pompeckj) zu deutenden Ablagerungen gibt Schuchert: Die betreffenden Formen wurden als Pseudoplankton verfrachtet.

Die Menge der in manchen Sedimenten aufgehäuften Brachiopodenschalen läßt sie zum Teil mit als Gesteinsbildner eine Rolle spielen. Andersson wollte den Gehalt an Phosphorsäure in manchen kambrisch-silurischen Phosphoriten Skandinaviens auf den Reichtum altpaläozoischer Meere an phosphatischen Brachiopodenschalen zurückführen.

Die Häufigkeit und meistens recht gute Erhaltung der Brachiopoden hat sie zu vielgebrauchten Leitfossilien gemacht; namentlich manche kurzlebigen Genera wie †Porambonites, †Conchidium, †Pentamerus, †Stringocephalus, †Uncites, dann weitverbreitete, wie viele †Strophomeniden, †Orthiden, †Productiden u. a. m. leisten gute Dienste.

Die große, fast universelle Verbreitung vieler Artikulaten, es sei z. B. erinnert an †Tropidoleptus carinatus im Unterdevon des Rheinlandes, Nord- und Südamerikas, an †Leptocoelia flabellites im Unterdevon Nord- und Südamerikas, Südafrikas, kann für paläogeographische Ueberlegungen wichtig werden. Wie Blochmann bei der Diskussion der Terebratuliden von Ascension wieder hervorhob, können die Larven von Artikulaten höchstens etwa 2 Wochen flottieren. Das nötigt für weite oder diskontinuierlich scheinende Verbrei-

tung zur Annahme von Wanderwegen an oder in der Nähe von ehemaligen Küstenlinien.

Literatur. *Zusammenstellung in* ***K. A. von Zittel****, Grundzüge d. Palaeontologie, I. Abt. Invertebrata, 3. Aufl., 1910, S. 259—261. —* ***S. S. Buckman****, 1. Brachiopod morphology. Quart. Journ. Geol. Soc. London, Bd. 63, 1907. — 2. Fossil Brachiopoda, Wiss. Ergebn. d. Schwed. Südpolar-Expedition 1901 bis 1903, Bd. 3, Lfg. 7, 1910. —* ***J. M. Clarke****, Early Devonic History of New York and Eastern North America. New York State Mus. Mem. 9. 1908. —* ***E. R. Cumings****, The Morphogenesis of Platystrophia, Am. Journ. of Sci., S. 4, Bd. 15, 1903. —* ***C. Diener****, Himalayan Fossils. Pal. Indica, S. 15, 1896—1911. —* ***J. E. Hyde****, Camarophorella, a Mississippian Meristelloid Brachiopod. Proceed. Boston Soc. Nat. Hist., Bd. 34, 1908. —* ***W. Nalivkin****, Die Fauna d. Donez-Jura, III. Brachiopoda, Mém. Com. géol. St. Petersbourg, N. S., Lfg. 55, 1910. —* ***Fr. Schmidt****, Beitr. z. Kenntn. d. ostbalt. untersil. Brachiop. d. Gatt. Plectambonites, Leptaena u. Strophomena. Bull. Acad. Sc. Ser. 6, Bd. 2. St. Petersbourg 1908. —* ***Ch. Schuchert****, Palaeogeographic and geologic Significance of recent Brachiopoda. Bull. Geol. Soc. of America Vol. 22, 1911. —* ***M. Semper****, Ueber Convergenzerscheinungen bei fossilen Brachiopoden, N. Jahrb. f. Min., Jahrg. 1908, I. —* ***H. S. Williams****, The Dalmanellas of the Chemungformation and a new genus Thiemella. U. St. Nat. Mus. Proceed. Vol. 34, 1908. —* ***J. Wysogórski****, Zur Entwickelung der Orthiden im baltischen Silur, Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges., Bd. 52, 1900. —* ***N. Yakowlew****, 1. Sur la fixation des coquilles de quelques Strophomenacea, Bull. Com. géol. St. Petersbourg, Bd. 26, 1907. 2. Die Anheftung der Brachiopoden als Grundlage der Gattungen und Arten, Mém. Com. géol. St. Petersbourg, N. S., Lfg. 48, 1908.*

J. F. Pompeckj.

Bradley
James.

Geboren im März 1693 in Shireborn in Gloucester; gestorben am 3. Juli 1762 in Gloucestershire. Er studierte in Oxford Theologie, wurde 1719 Diakonus in Wanstead in Essex, wandte sich der Astronomie zu und wurde 1721 Professor in Oxford. 1728 entdeckte er die Aberration des Lichts der Sterne. 1742 wurde Bradley zum königlichen Astronomen und Direktor der Sternwarte in Greenwich ernannt, von 1752 an bezog er eine königliche Pension. Er entdeckte die Nutation der Erdachse und stellte sehr genaue Meridianbeobachtungen der Fixsterne an.

Literatur. ***Rigaud****, Miscellaneous Works and Correspondence of James B., Oxford 1832.*

E. Drude.

Braun
Alexander.

Botaniker. Geboren am 10. Mai 1805 zu Regensburg, war schon als Schüler des Lyceums in Karlsruhe als floristischer Schriftsteller tätig, studierte Medizin und Naturwissenschaften, und zwar von 1824 bis 1827 in Heidelberg, und darauf bis 1831 in München, in naher Verbindung mit Carl Friedrich Schimper und L. Agassiz. Ein Aufenthalt während der Jahre 1831 und 1832 in Paris und Nordfrankreich verschaffte ihm die Bekanntschaft zahlreicher bedeutender Naturforscher. 1832 wurde er Lehrer und kurz darauf Professor am neuen Polytechnikum in Karlsruhe, 1837 auch noch Direktor des dortigen Naturalienkabinetts. 1846 siedelte er als Professor der Botanik und Direktor des botanischen Gartens an die Universität Freiburg, 1850 in gleicher Eigenschaft nach Gießen und ein Jahr später nach Berlin über, wo er am 29. Mai 1877 starb. Seine Haupttätigkeit lag auf dem Gebiete der Morphologie, und ist durch einen ausgesprochen idealistisch-spekulativen Zug ausgezeichnet. Dies tritt besonders in seinen Beobachtungen über die Erscheinung der Verjüngung in der Natur (Leipzig 1851) hervor und ist u. a. in seiner Schrift Das Individiuum der Pflanze in seinem Verhältnis zur Spezies, Generationsfolge, Generationswechsel und Generationsteilung der Pflanze (Berlin 1853) unverkenntlich. Seine zahlreichen, verdienstvollen Arbeiten deskriptiver und monographischer Richtung waren besonders dem Studium über die Organisation und Systematik der Characeen, der Equiseten, Marsilien, Isoeten, sowie auch einer Anzahl von Algen (1847 und 1855), ferner den Cycadeen (1875 und 1876) u. a. gewidmet. Besonders seien noch die Abhandlungen über die Stellung der Schuppen am Tannenzapfen (1830), die Symmetrieverhältnisse bei der Pflanzenbildung und die über Parthenogenesis der Pflanzen (1857), die sich besonders auf Chara crinita bezog, erwähnt.

Literatur. ***Caspary*** *in Flora Bd. 35, 1877, S. 433.*

W. Ruhland.

Bravais
Auguste.

Geboren am 23. August 1811 in Amonay (Ardèche); gestorben in Versailles am 30. März 1863. Er war Professor in Paris. Arbeitete auf dem Gebiet der Kristallographie, der Optik, des Magnetismus; gab gemeinsam mit Binet die erste Theorie des Foucaultschen Pendels.

E. Drude.

Breccien.

Breccien sind Gesteine, die aus eckigen Bruchstücken anderer Gesteine zusammengesetzt sind (vgl. den Artikel „Gesteinseinteilung“).

Breguet

Louis François Clément.

Geboren am 22. Dezember 1804 in Paris; gestorben ebenda am 27. Oktober 1883. Er war ein Enkel des berühmten Uhrmachers Breguet. Sein strenger Vater ließ ihn, als er 1823—1826 in Genf die Uhrmacherei erlernte, fast ohne Mittel. Nach Paris zurückgekehrt besuchte Breguet als Externer die Vorlesungen der polytechnischen Schule. Das väterliche Geschäft setzte er fort, verband aber mit der Uhrmacherei die Fabrikation physikalischer Apparate, die ihn der physikalischen Wissenschaft näher brachte. Er stellte Untersuchungen an über die Geschwindigkeit des Lichts und des Schalls, über Induktion und elektrische Telegraphie, konstruierte den ersten Zeigertelegraphen. Seit 1862 war Breguet Mitglied des Längenbureaus.

E. Drude.

Brehm

Christian Ludwig.

Geboren den 24. Januar 1787 zu Schönau v. d. Walde bei Gotha; gestorben am 23. Juni 1864 als Pfarrer in Renthendorf bei Neustadt a. Orla; war einer der ausgezeichnetesten Kenner der europäischen Vögel. Als ornithologischer Schriftsteller und begeisterter Forscher hat er sich namentlich in populärer Hinsicht einen guten Namen gemacht. Seine Stellung, die ihm viel Muße ließ, hat er benutzt um die Lebensgewohnheiten und Farbeneigentümlichkeiten seiner Lieblinge, der Vögel, eingehend zu studieren. Als Sammler auf dem Gebiete der Ornithologie hat er wohl das Vollkommenste geleistet, was bis dahin erreicht war; namentlich war seine Sammlung dadurch wertvoll, daß sie dieselbe Art in allen Abweichungen, je nach Alter, Geschlecht und Wohnkreis in sich vereinigte. Weniger glücklich war er in seinen theoretischen Spekulationen über die Artmerkmale bei Vögeln, die er auch auf andere Tiere übertragen sehen wollte. Er ging soweit, zu behaupten, daß Vögel mit verschiedener Schädelbildung, sonst aber gleichen Artmerkmalen, sich nicht untereinander paarten. Dadurch ging natürlich die Artspalterei ins Unglaubliche, da er auf den geringfügigsten Abweichungen eine neue Art gründete. Seine schriftstellerische Tätigkeit erstreckte sich außer auf Beiträge für Zeitschriften (Okens Isis, Ornis usw.) auf mehrere größere systematische Werke. Erwähnt seien hier: besonders sein Hauptwerk Handbuch der Naturgeschichte aller Vögel Deutschlands, Ilmenau 1831; Beiträge zur Vogelkunde, 3 Bde., Vent a. d. Orla 1821 bis 1823; Lehrbuch der Naturgeschichte aller europäischen Vögel, 2 Bde., Jena 1823 bis 1824; Monographie der Papageien, Heft 1 bis 14, Jena 1842 bis 1855.

Literatur. *Allgemeine deutsche Biographie.* — *R. Burckhardt, Geschichte der Zoologie, Leipzig 1907.*

W. Harms.

Brehm

Alfred Edmund.

Geboren den 2. Februar 1829 zu Renthendorf bei Neustadt an der Orla; gestorben daselbst am 11. November 1884. Durch Einfluß seines Vaters Christian Ludwig Brehm wurde schon in früher Jugend seine Liebe zur Natur und besonders zur Vogelwelt geweckt. Nach Erlangung seines Reifezeugnisses machte er mit dem Grafen v. Müller 1847 bis 1852 ausgedehnte Reisen nach Aegypten, Nubien und dem Sudan. Als Frucht seiner Reise entstanden die Reiseskizzen aus Nordafrika (3 Bde., Jena 1853). Nach seiner Studienzeit in Jena und Wien, wo er promovierte, unternahm er neue Reisen nach Spanien, Norwegen, Schweden und Lappland, deren Resultate er in dem Werke Das Leben der Vögel (Glogau 1861) niederlegte. Nach einer weiteren Reise nach Abessynien wurde er zum Direktor des Zoologischen Gartens in Hamburg berufen. Hier reifte in ihm der Plan, ein groß angelegtes Werk zu schaffen, daß das Leben aller bekannten Wirbeltiere und auch der Wirbellosen schildern sollte. Dieses Werk, daß als Brehms Tierleben aller Welt bekannt geworden ist, nahm indessen seine Zeit so in Anspruch, daß er seine Stellung in Hamburg aufgab und sich in seinem Geburtsorte niederließ. Sehr zu statten kam ihm hier für sein Werk die Mitarbeit Robert Kretschmars, eines ausgezeichneten Tiermalers, den er auf seiner Reise nach Abessynien kennen gelernt hatte. So konnte er dann schon 1864 den ersten Band des illustrierten Tierlebens erscheinen lassen, dem bald weitere folgten. Die wirbellosen Tiere gab Brehm an Oscar Schmidt und E. L. Taschenburg ab. Der Erfolg des Werkes war imposant; es erlangte eine enorme Verbreitung und wurde in alle Kultursprachen übersetzt. In seinem Werke kommt vor allem die Biologie, die bis dahin stark vernachlässigt war, zu ihrem Recht, während Systematik, Anatomie und Physiologie in den Hintergrund treten. Die Schilderung ist meisterhaft, überall merkt man den Idealisten und die Liebe des Verfassers zu seinen Tieren. Das Werk ist in erster Linie berufen gewesen die Liebe zur Tierwelt im Volke zu wecken und zoologische Kenntnisse in alle Schichten zu tragen.

Noch bevor Brehm sein Werk vollendet hatte, wurde er nach Berlin berufen, um dort ein Aquarium, daß nachher zu den ersten Sehenswürdigkeiten gehörte, zu gründen. Sein unruhiger Geist trieb ihn jedoch bald wieder aus Berlin fort; er wollte ganz frei seinen Studien leben und noch weitere Forschungsreisen unternehmen. So ging er 1876 nach Westsibirien, eine Reise, die eine interessante ethnographische Sammlung ergab.

Von seinen Werken sind weiter zu nennen: Das Leben der Vögel, 2. Aufl., Glogau 1867 bis 1868; Die Tiere des Waldes. Mit Roßmäßler, ebenda 1866 bis 1867, 2 Bde.; Gefangene Vögel. Ein Hand- und Lehrbuch für Liebhaber einheimischer und fremdländischer Käfigvögel, ebenda 1872 bis 1876, 2 Bde.

Literatur. *Allgem. deutsche Biographie Bd. III.*

W. Harms.

Breithaupt

Johann Friedrich August.

Geboren am 18. (16?) Mai 1791 zu Probstzella bei Saalfeld; gestorben am 22. September 1873 zu Freiberg i. S. Sein Vater war Amtmann zu Probstzella, später zu Saalfeld, wo Breithaupt den ersten Unterricht in Schule und Gymnasium erhielt. Der Bergbau bei Saalfeld beeinflußte ihn derart, daß er sich seit Herbst 1809 in Jena dem Studium der Kameralwissenschaft und des Bergfaches widmete; Voigt, Doebereiner, Lenz waren seine Lehrer. G. A. Werners Ruhm zog ihn 1811 nach Freiberg. Durch ihn, dem er bald auffiel, empfohlen, erhielt er 1813 die Stelle eines Hilfslehrers und Edelsteininspektors an der Akademie. Auf Werners Wunsch setzte er zunächst das von seinem Vorgänger C. S. Hoffmann begonnene „Handbuch der Mineralogie“ fort. Nach Werners Tode (1817) übernahm er die Vorlesung über Mineralogie, die Professur erhielt er erst 1826, als Werners Nachfolger Mohs nach Wien berufen wurde. 1853 wurde er zum Bergrat, 1854 zum Oberbergrat ernannt. Bald nach seinem Rücktritt (1866) erblindet, erlöste ihn erst nach mehreren Jahren der Tod.

Wesentliche Resultate seiner Forschungen: Aufstellung der sogenannten Progressionstheorie (Ableitung aller Kristallformen aus wenigen regulären); Untersuchung fast aller zu seiner Zeit bekannten Mineralien; Entdeckung von etwa 50 neuen Mineralspecies; er schuf durch seine „Paragenesis“ einen neuen Zweig der Mineralogie und machte auf den amorphen Zustand aufmerksam; seine Zusammenfassung isomorpher Mineralien zu Gruppen ging der Entdeckung des Isomorphismus voraus. Breithaupt erwarb sich durch Erschließung ausgedehnter Kohlenfelder bei Zwickau i. S. große Verdienste im praktischen Bergbau.

Seine wesentlichen Schriften (ausführliches Verzeichnis bei Poggendorff 1 289 und 3 I 187): 1815 Ueber die Echtheit der Kristalle; 1820 Charakteristik des Mineralsystems; 1823 umgearbeitet in: Vollständige Charakteristik des Mineralsystems; 1836 bis 1847 sein Hauptwerk: Vollständiges Handbuch der Mineralogie (3 Bde. unvollendet); 1849 Paragenesis der Mineralien.

Literatur. *Neues Jahrb. f. Min. 1874, S. 108. — Sitzungsber. d. Ak. in München 28. März 1874, S. 76. —* ***Kobell****, Geschichte der Mineralogie 1864, S. 235 bis 238.*

K. Spangenberg.

Bremser

Johann Gottfried.

Geboren am 19. August 1767 zu Wertheim; gestorben am 21. August 1827 in Wien. Er promovierte 1796 in Jena und habilitierte sich als Arzt in Wien. 1806 wandte er sich dem naturhistorischen Museum zu, für welches er zur Anlage einer enthelminthologischen Sammlung gewonnen war. Er wurde 1808 zum Praktikanten, 1811 zum Kustos des Museums ernannt. Auch als Arzt wandte er seine Tätigkeit besonders der Enthelminthologie und den durch Eingeweidewürmer hervorgerufenen Krankheiten zu. 1815 war er vorübergehend in Paris, um seine Kenntnisse auf seinem speziellen Gebiet zu bereichern. Bremser hat sich große Verdienste um die Förderung der Enthelminthologie erworben, auch hat er rühmenswerte Bestrebungen zur Verbreitung der Vaccination gemacht.

Von seinen Werken sind zu nennen: Über lebende Würmer im lebenden Menschen, 1819; Icones helminthum etc., 3 Bde., 1824ff.; Ueber sonstigen literarischen Nachlaß vgl. Engelmann, Bibl. med.-chir. S. 86.

Literatur. *Allgemeine deutsche Biogr. Bd. III, 1876.*

W. Harms.

Brewster

David.

Geboren am 11. Dezember 1781 in Jedburgh in Schottland; gestorben am 10. Februar 1868 auf seinem Landgut Allerley bei Melrose. Er studierte in Edinburg und widmete sich von 1801 an physikalischen, vorzüglich optischen Studien. Brewster war später Professor der Physik zu St. Andrews, schließlich Prinzipal der Universität zu Edinburg. Er war nacheinander der Herausgeber verschiedener wissenschaftlicher Zeitschriften. Gelegentlich einer Zusammenkunft in York gründete er die British Association for the Advancement of Science. In den Jahren 1813—1819 veröffentlichte er Schlag auf Schlag eine Reihe grundlegender optischer Untersuchungen. Er ist der Erfinder des Kaleidoskops und des dioptrischen Stereoskops. Außer wissenschaftlichen Abhandlungen gab Brewster eine Anzahl Biographien von Physikern und Astronomen heraus. Wegen seiner Verdienste um die Wissenschaft wurde er zum Baronet ernannt.

Literatur. *The Home Life of Sir David B., herausgeg. von seiner Tochter, 3. Aufl., Edinburg 1881.*

E. Drude.

Brongniart

Alexandre.

Geboren am 5. Februar 1770 in Paris, gestorben ebenda am 7. Oktober 1847. 1794 Ingénieur des mines, 1800 Direktor der königlichen Porzellanfabrik zu Sèvres, die unter seiner Leitung durch seine Erfindungen und durch immer neue und geschmackvolle Formen internationale Berühmtheit erlangte. 1822 wurde er Professor der Mineralogie am Musée d'histoire naturelle. 1827 gründete er in Sèvres ein keramisches Museum und ein Institut für Glasmalerei.

In Gemeinschaft mit G. Cuvier arbeitete er über die tertiären Bildungen des Pariser Beckens. In Oberitalien studierte er 1821 und 1822 die Tektonik der Alpen und Apenninen, 1828 auf einer Reise nach Schweden die skandinavischen Felsblöcke der norddeutschen Tiefebene. Bahnbrechend war seine Arbeit Sur les caractères zoologiques des formations avec l'application de ces caractères à la détermination de quelques

terrains de craie (Annales des mines 1821), in der er den hohen Wert der Fossilien zur stratigraphischen Bestimmung der Schichten zu allgemeiner Erkenntnis brachte. In dem Tableau des Terrains, qui composent l'écorce du globe, ou Essai sur la Structure de la Partie connue de la Terre (Paris 1829) machte er den Versuch, sämtliche die Erdkruste zusammensetzende Gesteine in chronologischer Reihenfolge zu beschreiben und dafür eine neue, von lithologischen Merkmalen unabhängige Nomenklatur aufzustellen.

Weitere Werke von ihm sind: 1797 Classification des reptiles (Paris); 1807 Traité élementaire de minéralogie avec des applications aux arts (2 Bde.); Description géologique et minéralogique des environs de Paris (mit Cuvier 1811, 3. Aufl., 1835, Paris); Essai de classification minéralogique des Roches melangées. Annales des Mines 1813. Bd. 34; 1822 Recherches sur les ossements fossiles (mit G. Cuvier); 1823 Mémoire sur les terrains de sédiments calcaréotrappéens du Vicentin (Paris); 1824 Tableau méthodique et caractéristique des principales espèces minérales (Paris); 1827 Classification et caractères minéralogiques des roches homogènes et hétérogènes (Paris); 1829 Mémoire sur la peinture sur verre; 1835 Tableau de la distribution méthodique des espèces minérales; 1844 Traité des arts céramiques et des poteries (2 Bde., 2. Aufl. 1854).

Literatur. *Biographie des Contemporains. — Discours de M. M. de* ***Beaumont, Ébelmen et Virlet d'Aoust*** *dans le Moniteur de 1847, S. 2682.*

O. Marschall.

Bronn
Heinrich Georg.

Geboren am 3. März 1800 zu Ziegelhausen bei Heidelberg; gestorben am 5. Juli 1862 in Heidelberg. Er war einer der ersten und größten Zoopaläontologen Deutschlands, dessen Hauptverdienst es ist, die Paläontologie, die bisher ziemlich unvermittelt neben der Zoologie herlief, in neue feste und sichere Bahnen eingeleitet zu haben, auf welchen sie eng mit der Zoologie verbunden ihre Forschungen anzustellen gezwungen war. Bronn studierte in Heidelberg und promovierte dort 1822. Schon 1828 wurde er zum außerordentlichen, 1833 zum ordentlichen Professor der Natur- und Gewerbswissenschaft ernannt. Nach F. S. Leuckarts Abgang 1832 war er auch mit Vorlesungen über Zoologie und der Direktion der zoologischen Sammlungen beauftragt. Mit Vorliebe hat er seine wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der Zoologie und namentlich der Tierversteinerungen geschöpft, wobei der Einfluß seines Lehrers C. v. Leonhard nicht unbeteiligt war. Seinen Gesichtskreis sucht er durch eine Reise innerhalb Deutschlands, Italiens und Frankreichs zu erweitern. Eine Reihe von Abhandlungen sind in dem von ihm mit gegründeten Jahrbuch für Mineralogie, fortgesetzt als Neues Jahrbuch 1830 bis 1862 erschienen. Sein Hauptwerk auf geologischem Gebiete war die 1834 bis 1838 erschienene Lethaea Geognostica (2 Bde., 3. Aufl., mit F. Römer, 3 Bde., 1851 bis 1856), die ihm den Ruf als Begründer der deutschen stratigraphischen Geologie verschafft hat. Sein 1841 bis 1848 erschienenes Handbuch einer Geschichte der Natur in drei Bänden gibt eine allgemeine Darstellung der Gesamterscheinungen des tellurischen Seins in den beiden ersten Bänden, während im letzten Bande die Beziehungen der fossilen und rezenten Organismen zur Erde dargestellt werden. In bezug auf den Artbegriff bleibt er auf dem Standpunkt Cuviers stehen. Wohl seine größten und bedeutendsten Werke waren die von ihm begonnenen Klassen und Ordnungen des Tierreiches, von denen er selbst die Amorphozoa, Actinozoa und Malacozoa 1853 bis 1862 herausgab. Die weiteren Bände wurden namentlich von Keferstein und anderen fortgeführt und herausgegeben. Wir haben in diesem Werk eine Zoologie vor uns, die gleichzeitig mit den lebenden Formen auch die vorweltlichen an ihrer richtigen Stelle zur Ergänzung der in der jetzigen Lebewelt lückenhaften Reihe in ein geschlossenes System zu bringen suchte. Von seinen Schriften sind noch hervorzuheben: Das System der urweltlichen Conchylien, Heidelberg 1824; Das System der urweltlichen Pflanzentiere, Heidelberg 1830; Gaea Heidelbergensis, Heidelberg 1830; Allgemeine Zoologie, Stuttgart 1850; Morphologische Studien über die Gestaltungsgesetze der Naturkörper überhaupt und der organischen insbesondere, Leipzig 1858; Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der organischen Welt während der Bildungszeit unserer Erdoberfläche, Stuttgart 1858.

Literatur. *Denkreden von* ***Martius****, Wiener Zeitung, Wochenschr. vom 1. Nov. 1862, Nr. 40. — Allgemeine Deutsche Biograph. Bd. III, 1876,* ***Gümbel.***

W. Harms.

Brooks
William Keith.

Geboren am 25. März in Cleveland, Ohio; gestorben am 12. November 1908 in Brightside bei Baltimore. Er besuchte das Hobard College und Williams College, wo er den Grad eines Bachelor of Arts erlangte. Er war dann zuerst Lehrer in Niagara Falls, wandte sich aber bald wieder den Studien in Harvard College unter Louis Agassiz zu. 1875 wurde er Assistent am Museum der Bostoner Gesellschaft für Naturgeschichte und promovierte zum Doktor der Philosophie. Bei der Eröffnung der John Hopkins Universität 1876 wurde er zum Associateprofessor der vergleichenden Anatomie, später zum Professor der Zoologie und Vorsteher der biologischen Abteilung ernannt. Bald darauf wurde er auch Direktor des Chesapeake Zoological Laboratory seiner Universität (1878), das er selbst gegründet und organisiert hatte. Brooks war Herausgeber der Memoirs from the Biological Laboratory der John Hopkins University und einer der Herausgeber des Journal of Experimental Zoology. Er war ein hervorragender Lehrer und Forscher, der viel zum Aufblühen der Zoologie in den Vereinigten Staaten beigetragen hat. Sein Arbeitsgebiet war hauptsächlich die Morphologie und Embryologie mariner Tiere. Seine morphologischen Studien betrafen die pelagischen Tunicaten, Mollusken,

Molluscoiden, Crustaceen und Hydromedusen. In seinem späteren Leben wandte er sich auch dem Problem der Erblichkeit und der Variation zu; seine Gedanken über diesen Gegenstand legte er 1883 in The Law of Heredity (Baltimore 1883) nieder. Von seinen naturphilosophischen Schriften sind neben kleineren Aufsätzen hauptsächlich die Foundations of Zoology (New York 1899) zu erwähnen. Von seinen übrigen Arbeiten seien genannt: The development of the oyster, Studies, Biol. Lab. John Hopkins Univ., vol. I, 1880; Handbook of invertebrate Zoology, Boston 1882; The genus Salpa, Memoirs, Biol. Lab. John Hopkins Univ. 1893.

Literatur. *Ein vollständiges Verzeichnis seiner Schriften und eine ausführliche Biographie findet sich im Journal of Experim. Zoology. Vol. 9, 1910. — William Keith Brooks A sketch of his life by some of his former Pupils and Associates. —* ***E. A. Andrew,*** *William Keith Brooks, Science N. S. Vol. 28, 1908. —* ***Edwin. G. Conklin,*** *Biographical Memiors of William Keith Brooks, 1848 bis 1908. — Nation. Acad. of Science, Biogr. Mem. Vol. 7, 1910.*

W. Harms.

Brotfrüchte.

1. Die Getreidefrüchte (Cerealien): a) Weizen. b) Roggen. c) Gerste. d) Mais. e) Hafer. f) Reis. g) Hirse. h) Buchweizen. 2. Mahlprodukte der Cerealien: a) Allgemeines. b) Weizenmehl. c) Roggenmehl. d) Qualitätsabweichungen und Untersuchung des Mehles. 3. Die Hülsenfrüchte (Leguminosen): a) Bohnen. b) Pferdebohnen. c) Erbsen. d) Linsen. e) Kichererbsen.

Im weitesten Sinne umfassen die Brotfrüchte alle vegetabilischen Naturprodukte, die als Nahrungsmittel dienen und für die Ernährung des Menschen unentbehrlich und unersetzlich sind.

Der Begriff „Nahrungsmittel" im wissenschaftlichen Sinne wird folgendermaßen gefaßt. Die Substanzen (chemische Individuen), die den menschlichen (und tierischen) Körper aufbauen und das von den Organen während des Lebens verbrauchte Material zu ersetzen haben, um den Körper stets auf seinem normalen Bestand zu erhalten, werden als Nahrungsstoffe bezeichnet. Sieht man von den anorganischen Körpern, wie Wasser, Kochsalz ab, so sind als Nahrungsstoffe die drei chemischen Stoffgruppen, die Eiweißkörper, die Kohlehydrate und die Fette anzusehen. Natürliche oder künstliche Gemenge mehrerer Nahrungsstoffe, wie Brotfrüchte, Mehl, Brot, nennt man Nahrungsmittel. Wohl davon zu unterscheiden sind die Genuß- oder Reizmittel, die wie Kaffee, Tee, Alkohol, Fleischextrakt nur wenig oder kein Material zum Aufbau der Gewebe liefern, aber teils ihres Wohlgeschmackes halber, teils wegen gewisser erregenden Eigenschaften genossen werden und die bei mäßigem Gebrauch die Ernährung indirekt, z. B. durch Erhöhung der Speichelabsonderung fördern können. Auch die Gewürze können zu dieser Gruppe gerechnet werden. Unter Nahrung endlich versteht man die Summe aller in den Nahrungsmitteln enthaltenen Nahrungsstoffe nebst den Genußmitteln, die alle zusammen nötig sind, um den Körper auf einem gewissen normalen Stande zu erhalten. Die richtige Nahrung muß die Nahrungsstoffe in bestimmten Verhältnissen enthalten, so daß sie bei hinreichender Ernährung den Körper so wenig als möglich schädigt oder abnutzt.

Zu den Brotfrüchten zählen vor allem die Früchte gewisser Gräser (Gramineae), die man als Getreidefrüchte (Cerealien) zusammenfaßt. Auch die Frucht des Buchweizens wird, obwohl dieser zu den Knöterichgewächsen (Polygonaceae) gehört, den Getreidefrüchten zugezählt.

Brotfrüchte sind weiter die Hülsenfrüchte, die mehlliefernden Früchte exotischer Gewächse (Bananen); in der Praxis, im Handel und in der Statistik werden mitunter sogar Pflanzenorgane, die mit dem botanischen Begriff „Frucht" nichts zu tun haben, wie die stärkemehlhaltigen Knollen (Kartoffel, Bataten, Yams usw.), als Brotfrüchte bezeichnet.

1. Die Getreidefrüchte (Cerealien). Die vornehmsten Getreidefrüchte sind Weizen, Roggen (Korn), Mais und Reis. In zweiter Linie stehen Gerste, Hafer, die Hirse-Arten und der Buchweizen. Seit uralten Zeiten als universelle Nahrungsmittel in Verwendung, sind die Getreidefrüchte das wertvollste Glied im nationalökonomischen Organismus der Völker geworden, ihr Anbau machte die Menschen seßhaft und gab die Grundlage jeglicher Kultur und Zivilisation; Gedeihen und Wohlstand, ja in vielen Fällen die Existenzmöglichkeit eines Volkes hängt von ihnen ab und der Ausfall der Ernte hat auf den wirtschaftlichen Fortschritt, insbesondere des Agrikulturstaates, den einschneidendsten Einfluß.

Wohl nicht für den Weltmarkt, aber für einzelne, außereuropäische Landstriche haben noch andere Gramineenfrüchte als Nahrungsmittel große Bedeutung. In Sierra Leone werden die Früchte von Paspalum exile Kippist als „fundi" oder „fundungi" verwendet. Von Pennisetum typhoideum Rich. (Penicillaria spicata Willd), „Duchn", „Dochan" oder Negerhirse genannt, dem wichtigsten afrikanischen Getreide, stammt das Nahrungsmittel „Kuskus". Eragrostis abyssinica Link, der „Tef", ist die Brotfrucht der Abessinier und Galla. Eleusine coracana Gärtn. der „Korakan", „Dagussa", wird in Afrika und von Ostindien bis Japan kultiviert, dient in Abessinien auch zur Bierbereitung. Der Tuscarorareis von Zizania aquatica L. ist die alte Brotfrucht der nordamerikanischen Indianer.

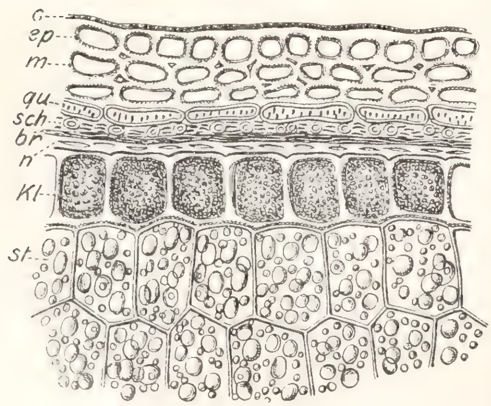
Die Getreidefrucht (Fig. 1) ist eine Schal- oder Kornfrucht (Caryopse) mit dünner,

der sehr schwach entwickelten Samenhaut angewachsener Fruchtschale. Bleibt die Frucht von den sie umhüllenden Spelzen (Fig. 1, A, b, v) bedeckt, so stellt sie die bespelzte oder beschalte Frucht dar (Gerste, Hafer, Hirse). An der Frucht unterscheidet man äußerlich eine vertiefte, meist runzelige Stelle, die die Lage des Keims



Figur 1. Weizen. A Aehrchen: 1 und 2 Hüllspelzen; b Deck-, v Vorspelzen; B einzelne Blüte; C und D Frucht; D der Länge nach aufgeschnitten; e Keim. Nach Schumann.

andeutet. Auf der entgegengesetzten Seite liegt der Nabel (Hilum) in Gestalt einer länglichen, linien- oder punktförmigen Narbe, häufig in einer Längsfurche. Die Fruchtsamenschale, bei der Mehlbereitung als Kleie zum größten Teile aus dem Mehle ausgeschieden, umschließt den Samenkern, der aus dem Nährgewebe (Endosperm) und dem Keime (Fig. 1, e) besteht. Ersteres besitzt an seinem Umfange eine einfache oder (bei der Gerste) mehrfache Lage polyedrischer Zellen mit derben, quellbaren, farblosen Wänden und einem aus Oel und Eiweißkörnern (Aleuron) bestehenden Inhalt (Fig. 2, kl). Sie wird Aleuronschicht (früher fälschlich „Kleberschicht", in der Praxis „Zellen-



Figur 2. Querschnitt der Randpartie der Weizenfrucht. ep Epidermis mit Kutikula, m Mittelschicht, qu Querzellen, sch Schlauchzellen, br und n Samenhaut, Kl Aleuronschicht, st Stärke führendes Endosperm. Nach Tschirch.

kleber") genannt. Brahm und Buchwald halten die als Aleuronkörner angesehenen Inhaltskörper für Fettkügelchen, die in eine amorphe Plasmamasse gebettet sind. Dieses Gewebe soll daher richtiger Proteinzellenschicht oder Schicht der stärkefreien Zellen des Endosperms genannt werden. Es ist nach Haberlandt ein Diastase ausscheidendes Drüsengewebe. Der übrige, die Hauptmasse des Samenkernes ausmachende Teil ist das Mehlendosperm oder der Mehlkern, aus zartwandigen, großen, polyedrischen, dicht mit Stärke und Proteinkörpern erfüllten Zellen gebildet (Fig. 2, st). Der Keim besteht aus einer von einer Wurzelscheide (Coleorhiza) umschlossenen Hauptwurzel (nebst einigen Nebenwurzeln) und aus dem Knöspchen; außerdem trägt er an der dem Mehlendosperm zugewendeten Seite einen blattartigen Auswuchs, das Schildchen oder Scutellum (Fig. 9, sc), dessen Aufgabe darin besteht, die im Nährgewebe aufgehäuften Nährstoffe nach ihrer Lösung während der Keimung aufzunehmen und dem Keime zuzuleiten. Bei der Mehlbereitung wird auch der fettreiche Keim größtenteils entfernt. Das Mehl besteht demnach hauptsächlich aus dem zerkleinerten Mehlendosperm.

1 a) Weizen. Von der botanischen Gattung Triticum, Weizen, liefern drei Arten Getreidefrüchte, und zwar Triticum monococcum L., Triticum polonicum L., und Triticum sativum Lam. Die beiden ersten Arten haben als Brotfrucht nur beschränkte Bedeutung. Triticum monococcum, das Einkorn oder der Pferdedinkel (Fig. 3), schon in vorklassischer Zeit in Griechenland angebaut, wird am meisten in Spanien, seltener in der Schweiz, in Württemberg und Thüringen, in Dalmatien und Herzegowina kultiviert und meist zu Graupen und Grieß verwendet. Noch weniger Verwendung (Spanien) findet Triticum polonicum, der polnische Weizen oder Gommer (Fig. 4), ausgezeichnet durch die großen komprimierten Aehren und die dem Roggenkorn ähnlichen Früchte, die mitunter unlautererweise als „Riesenroggen" angepriesen und verkauft werden.

Von Triticum sativum unterscheidet man zwei Gruppen: a) Arten mit zerbrechlicher Aehrenachse und nicht aus den Spelzen ausfallenden Früchten, wozu Triticum spelta L., der Spelz oder Dinkel (Fig. 5), und Triticum dicoccum Schrank, der Emmer, Ammer, Ammelkorn gehören; b) Arten mit zäher Achse und ausfallenden Körnern, Weizen im engeren Sinne (Triticum tenax Asch. u. Graebn.); hierzu der gemeine Weizen (Triticum tenax vulgare A. u. G. Fig. 6), der Zwerg-,

Binkel- oder Igelweizen (Triticum tenax compactum A. u. G.), der englische Weizen (Triticum tenax turgidum A. u. G.) und der Hart- oder Glasweizen (Triticum tenax durum A. u. G.). — Der gemeine Weizen ist die verbreitetste Kulturform, und wird nach den Anbauländern in Handelsorten geschieden. In Europa sind die wichtigsten deutscher, österreichischer, ungarischer, russischer, Donauweizen (Serbien, Moldau). Ueberseeische Sorten sind La Plata, nordamerikanischer, indischer, australischer, ägyptischer und Chile-Weizen, hierher gehört auch der sibirische. In Europa ist die nördliche Grenze der Weizenkultur, soweit diese noch einen nennenswerten Ertrag liefert, etwa die Linie

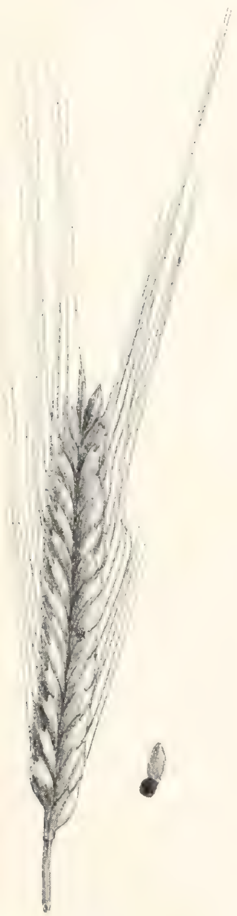


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 3. Einkorn, Triticum monococcum L. Nach Mull-Guyot.

Fig. 4. Polnischer Weizen, Triticum polonicum. Nach Mull-Guyot.

Fig. 5. Bartspelz, Triticum sativum Spelta. Nach Mull-Guoyt.

Fig. 6. Gemeiner Winterbartweizen, Triticum sativum vulgare. Nach Mull-Guyot.

von Nantes über Bonn, längs des Riesengebirges und der Karpathen nach Sarepta an der unteren Wolga.

Die Frucht des gemeinen Weizens ist bis auf den behaarten Scheitel (Bart) haarlos, länglich-eiförmig bis stumpf-dreikantig, fast immer etwas gewölbt, auf einer Seite mit einer ziemlich tiefgehenden Längsrinne versehen, auf der anderen meist stumpfgekielt, 5,5 bis 8 mm lang, gelb, gelblichweiß, braun

oder rot (Fig. 1, C). Der Gehalt an Eiweißkörpern beträgt 12,04, an Stärke 62,8 %. Besonders proteinreich ist der russische Weizen; der hartkörnige Kubanka-Weizen liefert ein kleberreiches Mehl, das sich besonders zur Nudel- und Makkaroni-Erzeugung eignet.

1 b) Roggen, Korn (Secale cereale L., Triticum cereale Salisb.), hauptsächlich in Nordeuropa bis zum 69½° n. B. und in den Alpengegenden gebaut, liefert die zu Schwarzmehl verarbeitete Hauptbrotfrucht der germanischen und slawischen Völker. Als wichtigste Sorten sind der deutsche (Posen, Sachsen, Bayern), österreichische, russische (Taganrog-, Azow-, polnischer), Donau-Roggen (rumänischer, bulgarischer, serbischer), ferner der französische und amerikanische Roggen anzuführen.

Die Frucht ist länglich-schmal, schwach seitlich komprimiert, unten zugespitzt, am Scheitel stumpf und behaart, besitzt eine enge Längsrinne und eine graue Grundfarbe, die in Braun oder Gelb abändert. Der Gehalt an Nährstoffen ist nicht wesentlich von dem des Weizens verschieden, wohl aber die Zusammensetzung der Proteinsubstanzen. Während sich der „Kleber" des Weizens aus dem Mehl durch Auswaschen als eine zusammenhängende Masse abscheiden und in Fäden ausziehen läßt, ist das bei dem Roggenmehl nicht möglich. Die Menge der Eiweißkörper beträgt 10,8, die der Stärke 63,7 %.

Unter Halbfrucht versteht man Mischungen von zusammen angebautem Weizen und Roggen.

Weizen und Roggen sind „Brotfrüchte" im engsten Sinne des Wortes; aus ihrem Mehle wird „Brot", Weiß- und Schwarzbrot gebacken.

1 c) Gerste (Hordeum sativum Jessen) hat als Brotfrucht nur geringe Bedeutung, ist aber im gemalzten Zustande der Hauptstoff für die Bierbrauerei, eine Weltware ersten Ranges.

Die kultivierte Gerste ist durch einblütige Aehrchen gekennzeichnet, deren je drei an jedem Gliede der Aehrenachse sitzen. Nach der Entwickelung dieser drei Aehrchen werden drei Unterarten unterschieden. Sind nur die Mittelährchen jedes Drillings fruchtbar, so zeigt die Aehre zwei hervorstehende Reihen („Zeilen"): Zweizeilige Gerste (Hordeum sativum distichon Hack.), die eigentliche Braugerste mit den zwei Formen var. nutans Schüb. (nickende Gerste, dazu die Landgersten, Hannagerste) und var. erectum Schüb. (die aufrechte Gerste, dazu die grobkörnigen Imperialgerste). Andere hierhergehörige Formen sind var. zeocriton L., Pfauen- oder Reisgerste mit fächerartig gespreitzten Grannen und Var. nudum L., die Kaffee-, Jerusalems-, Himmels- oder Nacktgerste mit aus den Spelzen fallenden Früchten, die besonders zur Gerstenkaffee-Erzeugung dient. Auch die vierzeilige Gerste besitzt eine Form „Nacktgerste" mit der gleichen Verwendung.

Sind alle drei Aehrchen eines jeden Gliedes fruchtbar und von der Achse abstehend, so erscheinen sechs deutlich getrennte, gleichartige Reihen von Aehrchen: Hordeum sativum hexastichon Hack., die Sechszeilige Gerste. Sie dient ebenfalls zur Gerstenkaffeerzeugung und zur Darstellung der Rollgerste.

Bei der Ungleich- oder Vierzeiligen Gerste (Hordeum polystichum vulgare Döll, Hordeum tetrastichum Körnicke) sind alle drei Aehrchen eines Spindelgliedes fruchtbar, die mittleren jedoch der Spindel angedrückt und deutlich gesondert, die seitlichen ineinandergreifend, so daß sie vier unregelmäßige Zeilen bilden. Zu dieser Unterart gehören auch nacktfrüchtige Formen, wie Hordeum coeleste L., Himmels- oder Himalayagerste.

Im Handel unterscheidet man die Gersten nach ihrer Verwendungsart (Brau-, Schäl- und Brennergerste) und nach den Produktionsgebieten.

Das (beschalte) Gerstenkorn ist von den mit der Fruchtsamenhaut fest zusammenhängenden Spelzen eingeschlossen und läßt sich nur nach längerem Einweichen in Wasser von diesen frei machen. Es ist spindelig oder länglich-ellipsoidisch, auf der einen Seite gerunzelt und mit einer scharfen Mittelrippe versehen; die entgegengesetzte Seite ist von einer nach oben sich verbreiternden Längsrinne durchzogen. Die geschälte Frucht ist vom Rücken her etwas zusammengedrückt, besitzt eine netzrunzelige Oberfläche und vier stumpfe Längskanten. Der Bart am Scheitel fehlt. Zur Beurteilung der Gerstensorten ist das Verhalten des Mehlkernes — ob er mehlig oder glasig ist — von großer Wichtigkeit. Die sehr glasigen Schäl- und Brennergersten zeichnen sich durch außerordentlich dichte Lagerung der Proteinkörper aus. Anatomisch bemerkenswert ist der Bau der Aleuronschicht, die aus mehreren (meist drei) Zellreihen zusammengesetzt ist. Die Gerste enthält im Mittel 9,6 % Proteinstoffe, 62 % Stärke und 1,93 % Fett.

1 d) Mais, Kukuruz, Türkenweizen, Wälschkorn (Zea Mais L.). Die Kultur dieser wertvollen Brotfrucht erstreckt sich gegenwärtig fast über alle tropischen und subtropischen Länder und wird in Europa besonders in den Balkanländern, in Italien, Spanien und im südlichen Oesterreich-Ungarn betrieben. Als Futterpflanze ist ihr Anbau auch nordwärts über den 48° n. Br. vorgedrungen. Von den etwa 60 Formen sind als die wichtigsten der gemeine Mais (Fig. 7, II), der kleinkörnige (dazu der Cinquantino) und der Pferdezahnmais hervorzuheben (Fig. 7, I).

Bemerkenswert sind ferner noch: Cuzcomais (Zea Mais var. excellens Alef.) mit sehr großen bis 2,5 cm langen, 1,8 cm breiten, aber nur 6 bis 7 mm dicken Früchten; Balgmais

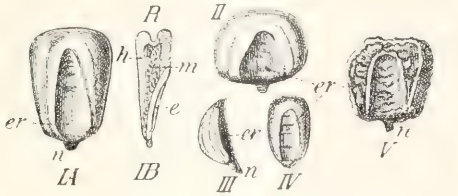


Fig. 7. Maisfrüchte: I Pferdezahnmais, A von der Keimseite, B im Längsschnitte, um die „kunden"-artige Rinne R am Scheitel zu zeigen. II gemeiner Mais (ungarisch). III Horn-, Schnabel- oder spitzkörniger Mais. IV Perlmais (große Form). V Zuckermais (sweet corn). Original.

(Zea Mais var. tunicata Larr.), dessen Früchte bei der Reife von den Spelzen eingeschlossen sind; Horn- oder spitzkörniger Mais (Zea Mais var. rostrata Harz) (Fig. 7, III); Perlmais (Zea Mais var. microsperma Kör.) (Fig. 7, IV), und der Zuckermais, „sweet corn" (Zea Mais var. saccharata Kör.) (Fig. 7, V) mit unregelmäßigkantigen, farblosen oder gelblichen, durchscheinenden, geschrumpftrunzeligen Früchten, in denen nur wenig kleinkörnige Stärke, dagegen eine in Wasser lösliche Abänderung derselben enthalten ist.

Im Handel unterscheidet man: a) Cinquantino, den Hauptvertreter der kleinkörnigen Sorten, in den südlichen Alpenländern, in Ungarn und Rumänien hauptsächlich zur Polentamehl-Erzeugung verwendet; b) als Mahlmais, zur Mehlbereitung, werden kleinkörnige Sorten mit roten, runden oder eckigen Körnern bezeichnet; c) Mais schlechtweg ist gemeiner oder Pferdezahnmais, der zu verschiedenen Zwecken dient, zur Darstellung der Maisstärke, auch zur Mehlbereitung bei Kartoffelmißwachs, größtenteils aber zu Grieß, Polenta- oder Maisgrieß. Maizena ist reine Maisstärke.

Die Maispflanze ist bekanntlich monöz. Die weiblichen einblütigen Aehrchen befinden sich meist zu zweien an unentwickelten Aestchen, die einer fleischigen, dicken Achse anhaften und mit dieser bei der Reife den „Maiskolben" bilden. Die sehr verschiedengestaltete Frucht ist glatt, glänzend, dunkelgelb, rot, braun, gesprenkelt, von den gemeinen Formen breit nierenförmig, auf der Innen-(Hinter-)Seite abgeflacht. Der Pferdezahnmais ist länglich, oft fast rechteckig und besitzt an der schmalen Oberseite eine rinnenartige Vertiefung, die an die sogenannte „Kunde" des Pferde-Schneidezahnes erinnert. Das Nährgewebe des Maises ist in einen mehligen und einen hornigen Teil geschieden (Mehl- und Horn-Endosperm). Die Stärkekörner des ersteren sind mehr rundlich, die des hornigen Teiles kantigpolyedrisch. Eine ähnliche Gliederung zeigt auch das Endosperm der Hirse. Gleich dieser besitzt auch der Mais einen hohen Fettgehalt, der 4,29 % beträgt; Gehalt an Eiweißkörpern 9,45, an Stärke 64,98 %.

Der dauernde Genuß von (durch Pilze) verdorbenem Mais soll die Ursache einer in Oberitalien, Südfrankreich, Rumänien und südlichem Oesterreich-Ungarn auftretenden, fast immer tödlich verlaufenden Krankheit, der Pellagra (lombardischer, mailändischer Aussatz) sein. Zur Ausrottung dieses Endemismus wird trockene Aufbewahrung und zweckmäßige Verarbeitung des Maises (sorgfältige Entfernung des fetthaltigen Keimes), sowie Aenderung des Fruchtanbaues empfohlen. Nach neuesten Forschungen sind Protozoen die Ursache der Pellagra (s. Literatur).

1 e) Hafer, Habern (Avena sativa L.). Er wird besonders in den Formen Avena sativa diffusa A. u. G., gemeiner, Saat-, Rispenhafer, und Avena sativa orientalis Schreb., Fahnen-, russischer, sibirischer, ungarischer Hafer, gebaut. Seiner Hauptverwendung nach ist er ein Pferdefuttermittel, nur in rauhen Gebirgsgegenden (z. B. in der Tatra) dient er auch als Brotfrucht. Eine besondere Stellung nimmt er als diätetisches Nahrungsmittel ein. Geschälter und zerquetschter Hafer bildet den „Quaker oats".

Die Haferfrucht ist von den glatten, glänzenden, strohgelben Spelzen umhüllt, aber nicht mit ihnen verwachsen, daher sie leicht geschält werden kann. Auch die „geschälte" Frucht kommt im Handel vor. Sie ist spindelförmig oder fast stielrund, auf einer Seite tief gefurcht, strohgelb, rötlich oder gelblichweiß, längsrunzelig, mit weißen Haaren bedeckt, am Scheitel schopfig, meist von anhaftenden Mehlteilchen bestäubt. Hafer enthält 10,6 % Eiweißkörper, fast 5 % Fett und 54,7 % Stärke; er ist die fettreichste Getreidefrucht.

Eine besondere Haferform, der Nackthafer (Avena nuda L.) besitzt bis 8 mm lange Früchte, die von den Spelzen nur locker umschlossen sind und beim Dreschen ausfallen.

1 f) Reis (Oryza sativa L.), ein einjähriges Sumpfgras, wird im ganzen wärmeren Erdgürtel gebaut und ist für mehr als die Hälfte der Menschen (750 Mill.) das wertvollste Nahrungsmittel. Die Hauptkulturländer liefern auch die gangbarsten Sorten, wie Ostindien („Rangoon"-Reis, wozu Birma-, Siam-, Bengal-Reis usw. gehören). Java (eine vorzügliche Sorte), Oberitalien (die beste Qualität), Nordamerika und Japan. In Ostindien wird auch die Form Oryza sativa montana, Bergreis, auf hochgelegenen Gegenden gebaut, ist aber

nur gering geschätzt. Der in China und Japan kultivierte Klebreis ist dadurch ausgezeichnet, daß seine Körner beim Kochen eine fest zusammenhängende Masse bilden. Die Stärkekörner dieser Form färben sich mit Jod rot.

Die ungeschälte Reisfrucht (Padi, Paddy, Fig. 8) ist von den strohgelben, roten bis schwärzlichen, rauh behaarten und mit vorstehenden Rippen versehenen Spelzen bedeckt. Der geschälte Reis, die eigentliche Frucht, ist länglich, von den Seiten zusammengedrückt, beiderseits abgerundet, längskantig, kahl, gerippt, fast silberweiß oder gelblich, durchscheinend. Der kleine Keim liegt am Grunde der schmalen Kante. Aus dem geschälten Reis wird durch Entfernung der Fruchtsamenhaut und des Keimes mittels des „Schleifens“ oder Polierens der Konsumreis, Koch- oder Tafelreis genannt, hergestellt. Das polierte Korn zeigt zwei Schmal- und zwei Breitseiten, ist oben abgerundet, unten wegen des fehlenden Keims schief abgestutzt und auf der der Bruchseite entsprechenden Schmalseite von einer flachen Furche durchzogen. Die bei der Herstellung des Konsumreises abfallenden zerbrochenen Körner geben den Bruchreis, der auf Reisstärke verarbeitet wird.

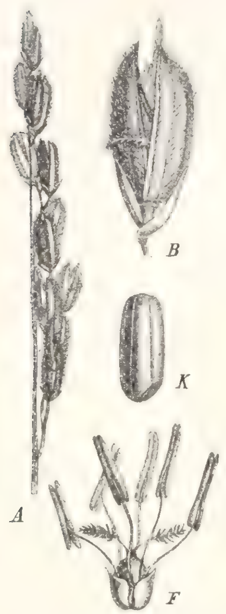


Fig. 8. Reis. A Rispe, B Aehrchen, F Blüte, K Frucht. Nach Nees.

Reis wird hauptsächlich unvermahlen genossen. Trotz des geringen Gehaltes an Eiweißkörpern (6,73 %) steht er den übrigen Getreidefrüchten an Nährwert nicht nach, da er sehr leicht verdaulich und gut ausnützbar ist; auch besitzt er einen angenehmen Geschmack. Gehalt an Stärke 77,56 %.

In China wird aus Reis mittels der chinesischen Hefe Reisbranntwein, in Japan das Reisbier (Saké) erzeugt.

ig) Hirse-Arten. Hierher werden gerechnet: α) Rispenhirse (Panicum miliaceum L.), deren Früchte die gemeine, graue oder echte Hirse liefern. Sie sind von den glatten, glänzenden, weißen, gelben, roten oder braunen, bauchig gewölbten Spelzen umschlossen. Die geschälte Hirse ist breiteiförmig, wachsweiß oder gelblich, glatt, durchscheinend; am Grunde der Rückenseite liegt der Keim mit dem zungenförmigen Schildchen, am Grunde der Bauchseite der hufeisenförmige Fruchtnabel.

Diese Hirseart wird besonders in Süd- und Südosteuropa, auch in Ungarn, Süddeutschland und Frankreich angebaut, die daraus hergestellte Grütze heißt „Brein“ (Prein). — Gehalt an Eiweißkörpern 10,51 %, an Stärke 66,43 %, an Fett 4,26 %.

Der Blutfennich (Bluthirse, Panicum sanguinale L., Digitaria sanguinale Scop.) mit rückwärts flachen, auf der Bauchseite konkaven Früchten, auf Aeckern und Sandwegen wildwachsend, wird noch in der Oberlausitz und in Nordböhmen zu Nahrungszwecken angebaut.

β) Kolbenhirse, italienische Hirse, Mohar (Setaria italica P. B., Panicum italicum L.). Die beschalte Frucht ist weit kleiner, als die graue Hirse, kugelrund, die Oberfläche der strohgelben Spelzen fein geriffelt, daher matt. Diese Hirse wird vornehmlich in Ostindien und Ostasien kultiviert und hat für uns als Brotfrucht keine Bedeutung (ist ein bekanntes Vogelfutter).

γ) Mohrenhirse, Durra, Dari, Sorgho, Saggina (Andropogon sorgum Brot.), eine für Afrika und andere wärmere Länder sehr wertvolle Brotfrucht. In Italien, Südfrankreich und Nordamerika wird hauptsächlich die Varietät Andropogon saccharatus Kunth mit der Form technicus Hackel (zur Herstellung der „Reisbesen“) kultiviert. Aus dieser und anderen Varietäten wird Zucker gewonnen, die süß schmeckenden Stengel werden gekaut, auch das Mark wird als Nahrung verspeist.

Die Frucht ist von den verschieden gefärbten, meist rötlichbraunen bis schwarzen, glänzenden, bauchig gewölbten Spelzen umhüllt, die entweder am Scheitel geschlossen sind (A. Sacch.), oder klaffen, wobei die Frucht etwas hervortritt (Fig. 9, A, B). Sie ist

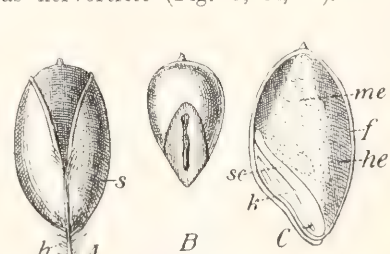


Fig. 9. Mohrenhirse (Sorgho, Andropogon sorghum var. vulgaris Hackel). A Frucht mit den klaffenden Spelzen s; Basis und Stielchen behaart (h). B Frucht, vergrößert; C Längsschnitt durch die Frucht, stärker vergrößert. f Fruchtsamenhaut, he horniges, me mehliges Endosperm, K Keim mit dem Schildchen sc. Original.

breiteiförmig, weiß, gelb oder rötlichbraun, gegen die Basis zugespitzt und daselbst mit einem hufeisenförmigen Eindruck versehen, der abgerundete Scheitel trägt ein kleines Spitzchen. Das Korn ist zumeist hart, glasig, nur in der Mitte und am Keime mehlig.

Histologisch bemerkenswert ist das Vorkommen einer Reihe großer polyedrischer Zellen mit dünner Außen- und dicker, stark gequollener Innenwand, die (mit der sogenannten hyalinen Schicht) dem Perisperm angehören. Sorgho besitzt über 9 % Eiweißkörper, über 60 % Stärke und 3,4 % Fett.

1h) Buchweizen, Heidekorn, Heiden, Haden. Die am meisten verbreitete Art ist der gemeine Buchweizen (Fagopyrum esculentum Moench, Fig. 10, A), der in mehreren Formen bis hoch in den Norden (72° n. Br.) gebaut wird.

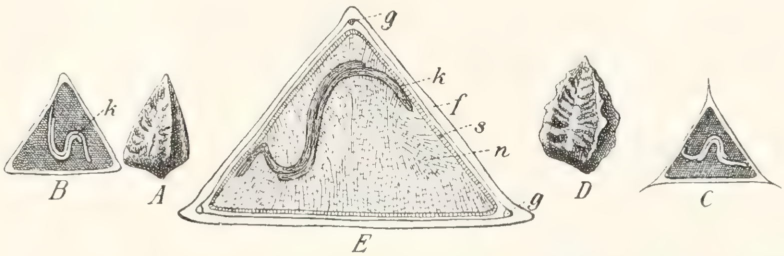


Fig. 10. Buchweizen. A gemeiner Buchweizen, Frucht, 5/1; B Querschnitt; C Querschnitt der geflügelten Form. D Tatarischer Buchweizen, Frucht; E Querschnitt, 10/1, f Fruchtschale, s Samenhaut, n Nährgewebe, k Keimblätter, g Gefäßbündel. Original.

Auf den Markt kommen Provenienzen von Norddeutschland (Pommern), Rußland, Ungarn und von einzelnen österreichischen Provinzen. Als Varietäten sind der geflügelte Buchweizen Fagopyrum esculentum emarginatum Meißner Fig. 10, C) und der Pyramiden-Buchweizen (Fagopyrum esculentum pyramidatum DC.) anzuführen. Die Frucht stellt botanisch eine Nuß dar, ist dreikantig, eiförmig, 5 bis 6 mm lang mit schwach nach außen gewölbten Flächen, grau, häufig braun marmoriert, glänzend; die drei Kanten sind scharf, gerade (nicht gezähnt), treten bei der geflügelten Form flügelartig hervor und sind ebenfalls gerade oder leicht geschwungen.

Die zweite nur in Rußland kultivierte Art ist der tatarische oder sibirische Buchweizen (Fagopyrum tataricum (L.) Gärtn. Fig. 10, D, E), im Handel „Wildheiden" genannt. Die Frucht ist etwas kleiner (meist 5 mm), und durch ausgeschweiftgezähnte Kantenflügel gekennzeichnet.

Am Fruchtquerschnitt kann man die Fruchtschale (Fig. 10, f), die Samenhaut (s), das weiße, mehlig-lockere Nährgewebe (n) und den mittenliegenden Keim mit den zwei breiten, dünnen und gefalteten Keimblättern (k) schon mit freiem Auge wahrnehmen. (Die nächstverwandte Gattung Polygonum besitzt einen exzentrisch gelegenen Keim mit schmalen, nicht gefalteten Keimblättern.)

Buchweizen wird im geschälten und zerkleinerten Zustande als Buchweizengrütze (Buchweizenmehl, Polenta nera, Plent) verwendet. Die russische Nationalspeise „Kascha" wird daraus dargestellt. Die Grütze enthält 10 % Eiweißkörper und 68,5 % Stärke.

Die Verunreinigungen des Handelsgetreides sind sehr mannigfacher Art und stammen entweder vom Felde selbst (Unkrautsamen, Erde, Steinchen) oder sie gelangen bei den verschiedenen landwirtschaftlichen Arbeiten in dasselbe. Im besonderen sind hervorzuheben: Früchte einer anderen (fremden) Getreideart, mit Brandpilzen behaftete Getreidekörner, Mutterkorn im Roggen, Unkrautsamen (die „Ausreuter"), von denen Taumellolch, Kornrade, Adonis, Wachtelweizen, Klappertopf, Ackerwinde und Hederich (Raphanus raphanistrum L.) als giftig oder überhaupt als gesundheitsschädlich zu bezeichnen sind. Unlautere Verfahren zur Verschönerung, „Verbesserung", Vermehrung der Ware usw. sind das Oelen der Körner (auch der Kleesamen), das Besprengen mit Wasser, Beimengen von Hintergerste und Haferhülsen zu Hafer, künstliches Bleichen der Gerste, Behandeln des Reises mit Sirup, Schönen desselben mit Ultramarin, Talkumieren der Rollgerste (ohne Deklaration) u. a. m.

Für die Wertbestimmung des Getreides sind maßgebend unter anderem das Hektolitergewicht, die Menge der Verunreinigungen, die Glasigkeit und Mehligkeit, die Keimfähigkeit (Gerste), der Spelzengehalt, für Reis die Kochprobe (gleichmäßiges Weichwerden aller Körner).

2. Mahlprodukte der Cerealien. 2a) Allgemeines. Zu den von den Mühlen dargestellten Produkten gehören α) Geschälte Früchte (Reis, Hirse, Gerste, Hafer); β) Grütze, d. h. geschälte, zerbrochene und grob verkleinerte Früchte (Hirse, Gerste, Buchweizen, Mais); γ) Graupen, geschälte, entspitzte und abgerundete Früchte (Rollgerste, Perlgraupen; auch Weizengraupen, sog. Grünkern aus Spelz); δ) Grieße, zu grobem Pulver vermahlene Früchte,

in den feinsten Formen die Dünste bildend (hauptsächlich Weizengrieß); ε) Mehl.

Mehl (Brotmehl) ist das auf Mühlen zerkleinerte, von den Hüllen und dem Keim größtenteils befreite Produkt der Getreidefrüchte, im wesentlichen also der bis zu einem hohen Grad von Feinheit zerriebene Mehlkern mit seinen Inhaltskörpern, der Stärke und den Proteinstoffen.

Das Mehl wird durch Flach- oder Hochmüllerei hergestellt. Die Flachmüllerei, die ältere und einfachere Gewinnungsweise, wird nur mehr in Landbetrieben für weiche Brotfrüchte angewendet. Nachdem die Körner entspitzt worden sind, werden sie bei niedrig (nahe aneinander) gestellten, angefeuchteten Steinen auf einmal verkleinert; die durch die feuchten Steine zähe gewordene und daher nicht zerriebenen Kleienteile entfernt man mittels Sieben (Beuteln). Die Hochmüllerei (Wiener, ungarisches Verfahren), von Ignaz Pauer in Wien 1810 zuerst angewendet, verkleinert das Korn nur allmählich, anfangs bei weit gestellten Steinen (Walzen), wodurch ein aus feineren und gröberen Bestandteilen zusammengesetztes Produkt erhalten wird. Dieses wird durch entsprechende Vorrichtungen (Grießputzmaschinen) in vier verschieden feine Produkte, in Schrot, Grieß, Dunst und Mehl, geschieden, deren jedes wieder für sich (mit enger aneinandergestellten Steinen) weiter verarbeitet und dann wieder in 3 bis 4 in der Feinheit verschiedene Produkte geschieden wird. Das erste Mehl ist reich an Kleienteilen und heißt Pohl-(Poll-)Mehl. Grieß und Dunst werden zuerst durch die Windputzmaschinen „geputzt" und wieder verkleinert, ebenso Schrot. So gelingt es, feinste Grieße und Dünste fast frei von Schalenteilchen zu erhalten, die Auszugsgrieße, die nun zu Mehl, den Auszugsmehlen vermahlen werden. Bei gewissen Getreidearten, z. B. beim Roggen, werden auch Schälmaschinen angewendet, wobei durch den Wegfall des größten Teiles der Hüllen das eigentliche Mahlverfahren sehr vereinfacht wird. — Im folgenden sollen nur die zwei wichtigsten Mehlarten, das Weizenmeh und das Roggenmehl besprochen werden.

Die Getreidemehle sind durch einen großen Gehalt an stickstofffreien Extraktstoffen, insbesondere an Stärke, ausgezeichnet, der bis 77 % steigen kann. Auch der Gehalt an Proteinkörpern ist ziemlich erheblich und beträgt 10 bis 14 %. Nachgewiesen sind Glutenfibrin, Gliadin, Mucedin (Kleberproteinstoffe, in saurem oder alkalischem Wasser löslich und mit Wasser zähe und Faden ziehend), ferner Albumin und Legumin (im Hafer).

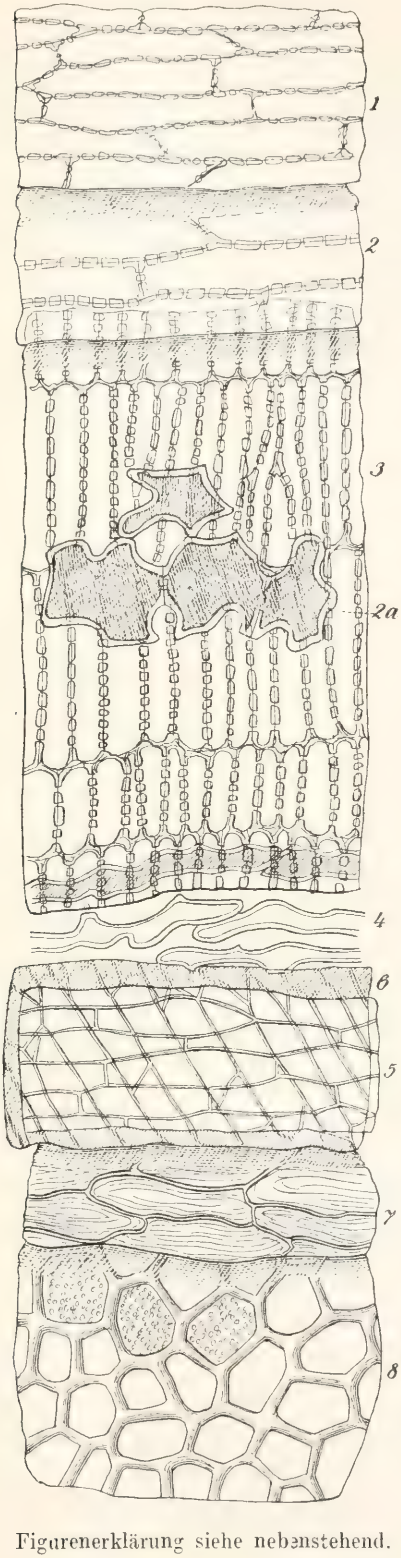
2b) Weizenmehl. Diese wichtigste Mehlart wird in Qualitätssorten dargestellt, die mit den Nummern 0 bis 8 bezeichnet werden. Die Typen Nr. 0, 1 und 2 sind feine, schöne Sorten und bestehen fast nur aus dem zerkleinerten Mehlendosperm mit sehr geringen Spuren von Kleieteilen. Die höheren Nummern sind an diesen reicher und enthalten außerdem noch Partikel der Samen und Früchte von Getreideunkräutern usw. (Ausreuter). Der größere oder kleinere Gehalt an Kleie und Ausreuter beeinflußt die Farbe des Mehles in hohem Grade. Die feinsten Sorten sind blendend weiß oder weiß mit gelblichem Strich und zeigen diese Farbe, auch wenn sie durchfeuchtet („pekarisiert") sind. Gröbere Sorten erscheinen pekarisiert grau oder graurötlich, und durch die beigemengten Kleieteilchen usw. oft scheckig marmoriert.

Frisches Mehl besitzt einen charakteristischen Geruch und Geschmack. Je nach der Größe der einzelnen Körnchen, die das Mehl zusammensetzen, unterscheidet man „glattes" (feines) und „griffiges" oder „doppelgriffiges" Mehl. Ersteres ist das feinstkörnige, zwischen den Fingern beim Reiben flaumig, schlüpfrig, außerordentlich weich sich anfühlende Mehl, das auf glatten Steinen oder Walzen hergestellt wird. (Mitunter wird es auch „geschliffenes" Mehl genannt.) Das „griffige" Mehl dagegen besteht aus gröberen Mehlkörnern, fühlt sich zwischen den Fingern rauh, körnig, feingrießig an. Von „doppelgriffigem" Mehl sind die Mehlkörner größer. Die glatten Mehle setzen sich aus einzelnen, häufig zerrissenen Zellen des Mehlkernes und aus den freien Inhaltskörpern derselben — Stärke und Kleberkörnchen — zusammen; die griffigen enthalten Zellkomplexe, deren Inhalt sich meist noch an Ort und Stelle befindet und die Zelllumina ausfüllt. Von praktischer Bedeutung ist, daß die griffigen Mehle einen das Wasser williger aufnehmenden und leichter „aufgehbaren" Teig geben und sich leichter und lockerer verbacken lassen.

Weizenmehl ist mikroskopisch an den Stärkekörnern und an den Gewebebestandteilen der Fruchtsamenschale zu erkennen (Fig. 11). Von letzteren fallen insbesondere die Querzellen (3), die gelben Samenhautfetzen (5 bis 6) und die Partikel der Aleuronschicht (8) ins Auge. Die gleichmäßige Verdickung der Oberhaut- und Mittelschichtzellen (s. Roggen) und die einzelligen, scharf zugespitzten, sehr dickwandigen Haare des Bartes sind für das Weizenmehl spezifische Kennzeichen.

Für den Nährwert des Weizenmehles sind die wesentlichen Bestandteile Stärke und Kleber maßgebend. Je feiner das Mehl ist, desto mehr Stärke und desto weniger Kleber enthält es. Daraus ließe sich erschließen, daß gröberes Mehl, weil reicher an N-Substanzen, auch einen höheren Nährwert besitzen müsse. Man kann aber dagegen einwenden, daß gröbere Mehle auch viel mehr unverdauliche Kleie besitzen, die den Verdauungstrakt anstrengt und einen vollständige Ausnützung der Nahrungsstoffe nicht zuläßt. Demnach können die feinen Mehle, obwohl an N-Substanzen ärmer, als nahrhafter angesehen werden, weil ihre Bestandteile viel besser ausgenützt werden.

Die Sorten Nr. 0 bis 3 enthalten durchschnittlich 12 % Wasser, 10 % Rohprotein, fast 1 % Fett und 76 % N-freie Extraktstoffe. Nr. 4 bis 6 enthalten 12 % Wasser, 12 % Rohprotein, 1,4 % Fett, 72 % N-freie Extraktstoffe, 1 % Rohfaser und 1 % Asche. Der Gehalt an trockenem Kleber beträgt im allgemeinen 10 bis 15 %. Der



Figurenerklärung siehe nebenstehend.

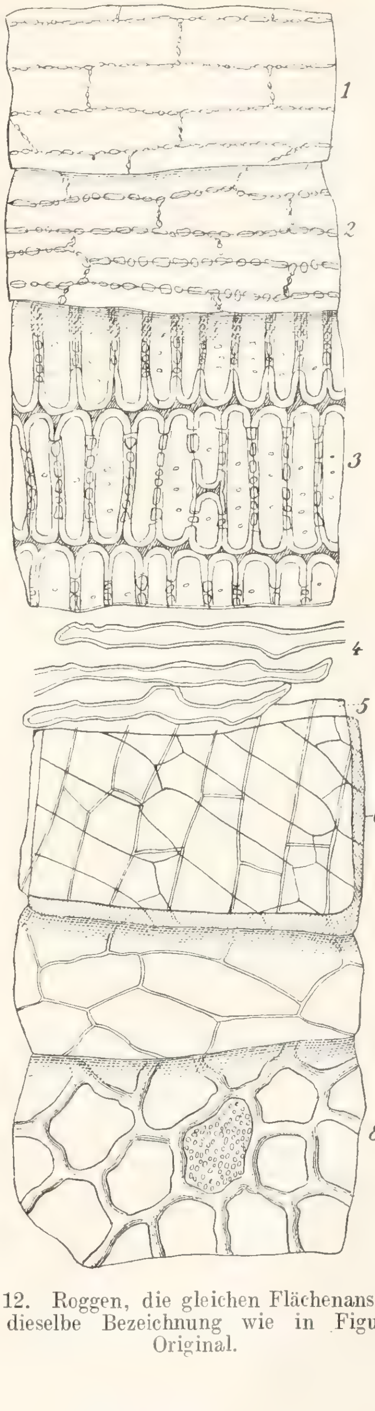


Fig. 12. Roggen, die gleichen Flächenansichten und dieselbe Bezeichnung wie in Figur 11. Original.

Fig. 11. Weizen. Aufeinanderfolge der Flächenansichten der Gewebe (ohne Mehlkern). 1 Oberhaut, 2 Mittelschicht, 2a Schwammparenchymzellen, 3 Querzellenschicht, 4 Schlauchzellen, 5 und 6 Samenhaut, 7 hyaline Schicht (Perisperm, Nucellarrest), 8 Aleuronschicht. Original.

Aschengehalt steht in einem bestimmten Verhältnis zum Feinheitsgrad des Mehles, so daß z. B. Nr. 0 0,2 bis 0,4 %, Nr. 4 0,53 bis 0,78 % Asche enthält.

Im Großhandel kommen die Qualitätsnummern 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 7½, 7¾ und 8 vor. Die letzten drei Nummern sind meist nur als Tierfuttermittel zu gebrauchen. (In Oesterreich ist Nr. 7¾ noch als Nahrungsmittel in Verwendung.) An den Fruchtbörsen werden alljährlich die Qualitäten in offiziellen Typen aufgestellt, nach denen sich der Handel zu richten hat.

2c) Roggenmehl. Von dem Roggen werden nur 3 bis 4 Sorten erzeugt, und zwar Nr. 0, 1, 2, 3 (oder weiß, mittel und schwarz). Die Nummern 0 und 1 sind rein weiß, auf glattgedrückter Oberfläche mit schwachem gelblichem Schimmer, beim Anfühlen weich und locker. Roggen gibt keinen gut aufgehbaren Teig und wird daher häufig mit Weizenmehl gemischt. Pumpernickel und grobe Schwarzbrotsorten werden aus Roggenmehl (z. B. dem sogenannten „Gleichmehl" der Alpenländer) gebacken, aus dem nur die gröbste Kleie abgesiebt worden ist. Die mittlere Zusammensetzung ist folgende: Wasser 13 %, Rohprotein 12 %, Fett 2 %, N-freie Extraktstoffe 70 %, Rohfaser 1,5 %, Asche 1,5 %. Mit abnehmender Qualität nimmt der Gehalt an Rohprotein, Fett und Asche zu, an N-freien Substanzen ab.

Die Figuren 11 und 12 lassen die mikroskopischen Unterschiede zwischen Weizen und Roggen, also auch der Mehlbestandteile erkennen. Von der Stärke ist hier abgesehen, Besonders zu beachten sind die verschiedenen Verdickungsarten der Mittelschichtzellen und der Querzellen (Fig. 12, 3), auch an den Haaren des Bartes zeigt sich ein auffälliger Unterschied: die des Weizens sind dickwandig und haben ein sehr schmales Lumen, während die des Roggens schwächer verdickt sind und ein breites Lumen besitzen.

2d) Qualitätsabweichungen und Untersuchung des Mehles. Die Abweichungen von der normalen Beschaffenheit sind bei den Mehlen sehr zahlreich und sehr verschieden. Die Sorte des Getreides, Herkunft, Kultur, Qualität des Mahlgutes (Reife, Reinheit, Gewinnung, Aufbewahrung), Verarbeitung und absichtlich bewirkte Zusätze oder Unterschiebungen beeinflussen die Güte des Mehles. Beimengung anorganischer Stoffe, wie Kreide, Gips, Magnesit, Schwerspat, bezweckt die Erhöhung des Gewichtes oder soll verdorbenes Mehl schönen und backfähiger machen, wie Alaun und Kupfervitriol. Diese Fälschungen sind übrigens selten. Dagegen findet häufig die Beimischung billiger Sorten zu feinen statt, auch werden die gemahlenen Ausreuter wieder ins Mehl gebracht. Unstatthaft ist auch die Verwendung von Bleichmitteln (schwefelige oder salpetrige Säure, Chlor), die besonders in Amerika praktiziert wird. Weizenmehl wird mit Mais- oder Gerstenmehl, Roggenmehl mit billigen Weizenmehlsorten oder mit Gerstenmehl verfälscht. Bedenklich ist der mitunter bedeutende Gehalt des Mehles an Brandsporen, Taumellolch und Mutterkorn (dieses hauptsächlich im Roggenmehl).

Die Untersuchung des Mehles hat sich zu erstrecken auf Farbe (trocken und befeuchtet), Glattheit oder Griffigkeit, Aschengehalt, Gehalt an Stickstoffsubstanzen, Rohfasermenge, Mikroskopie. Letzterer sollen einige Vorproben, wie die mit salzsäurehaltigem Alkohol (Voglsche Probe) und die Sedimentierungsprüfung mit Chloroform vorangehen.

3. Die Hülsenfrüchte (Leguminosen). Im Handel und in der Nahrungsmittelkunde versteht man unter „Hülsenfrüchten" die reifen ausgedroschenen Samen mehrerer zu den Leguminosae-Papilionatae gehörender, in Feld- und Gartenkultur gezogener Pflanzenarten. Die verbreitetsten sind die Bohnen (Fisolen), Pferdebohnen, Erbsen, Linsen und Kichererbsen.

Außer diesen werden noch gewisse Wickenarten (weiße Provencer, spanische Linse oder Wicklinse von Vicia monantha Desf.; Linsenwicke oder Erve von Vicia ervilia Willd.), die Platterbsen oder Kicherln von Lathyrus sativus L. und L. Cicera L.[1]), die Wolfsbohnen oder Lupinen, die Ambrevade, Quinchonchos, Tauben- oder Angolaerbsen von Cajanus indicus Sprengel, Lablab- oder Büffelerbsen, die Sojabohne von Glycine hispida Maxim. u. a. als Nahrungsmittel verwendet.

Die Hülsenfrüchte stehen allen vegetabilischen Nahrungsmitteln an Reichtum von Proteinkörpern voran; auch die Kohlehydrate sind in hinlänglicher Menge vorhanden und zu dem bedeutenden Nährwert dieser Samen gesellen sich noch die einfachen Kulturbedingungen, die kurze Vegetationszeit (3 bis 4 Monate), die leichte und bequeme Aufbewahrung und Erhaltung, die insgesamt die Hülsenfrüchte zur Massenernährung ganz besonders geeignet machen. Die Proteinkörper sind Pflanzenkaseine, vornehmlich Legumin. Bezüglich ihrer Verdaulichkeit stehen sie aber den Eiweißstoffen der Cerealien weit nach.

Der Bau der Samen ist sehr einheitlich und einfach. Der Same besteht aus einer meist lederartig-zähen Samenschale und aus dem Samenkern, der sich nur aus dem Keim zusammensetzt; ein Nährgewebe (Endosperm) fehlt oder ist nur durch eine sehr reduzierte Gewebschicht (z. B. an der Sojabohne) vertreten. Der Keim besitzt zwei große, hornartig-harte, mit den planen Flächen aneinander

[1]) Der anhaltende Genuß der Samen von Lathyrus-Arten und von Vicia ervilia ruft mitunter bei Menschen und Tieren (Südeuropa, Algerien, Indien) eine an Spinalparalyse gemahnende Vergiftungserscheinung (Lathyrismus) hervor; der giftige Stoff ist unbekannt. Die „Loco-disease" der Huftiere in Nordamerika soll ebenfalls durch Leguminosensamen erzeugt werden. Die Mondbohne enthält Blausäure.

liegende Keimblätter, die das kleine Knöspchen zwischen sich einschließen (Fig. 13, B, r, p). An der Außenfläche des Samens bemerkt man den randständigen, länglichen oder rundlichen, etwas vertieften, durch abweichende Farbe leicht kenntlichen Nabel (Fig. 13, n), an einem Ende desselben den

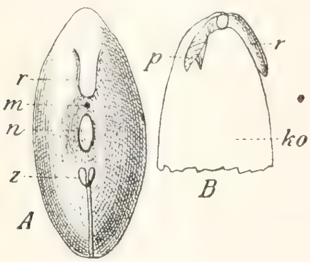


Fig. 13. Bohne (Phaseolus vulgaris). A Same von der Nabelseite, r Würzelchen, m Mikropyle, n Nabel, z Zwillingshöcker. B Stück eines Keimblattes ko von der Innenfläche, oben das Würzelchen r und das Knöspchen p. Original.

punktförmigen Keimmund (Mikropyle, Fig. 13, m), an dem anderen zwei glänzende Höcker (Zwillingshöcker Z) oder Leistchen. Auch das Würzelchen ist außen meist als Erhabenheit (r) kenntlich.

Die Samenschale (Fig. 14) setzt sich im

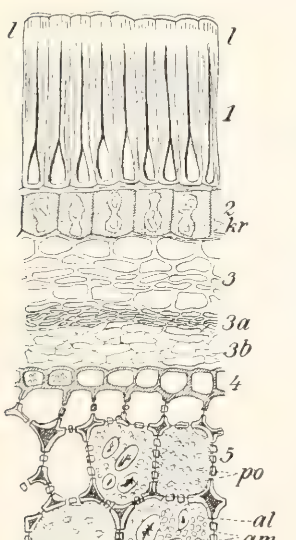


Fig. 14. Feuerbohne. Partie eines Querschnittes durch die Samenschale und die Peripherie des Keimblattes. 1 Palisadenoberhaut mit Lichtlinie l—l, 2 Hypoderm mit Kristallen kr, 3, 3 a, 3 b Parenchym, 4 Oberhaut des Keimblattes, 5 grobporöses Parenchym des Keimblattes; am Stärkekörner, al Aleuronkörner, po Poren der Zellwand in der Flächenansicht. Original.

wesentlichen aus drei Schichten zusammen, aus der Oberhaut, dem Hypoderm und dem Parenchym. Die Oberhaut besteht aus senkrecht zur Oberfläche gestellten, stark verdickten Palisadenzellen (1), die am Querschnitt der Samenschale, in dem die Palisaden ihrer Länge nach sichtbar sind, einen hellen Streifen, die sogenannte Lichtlinie (l—l) zeigen. Das Hypoderm wird von einer Reihe sanduhr-, spulen- kelchförmiger oder prismatischer Zellen (2) gebildet, an die sich das Parenchym, meist als Schwammgewebe entwickelt (3 bis 3b), anschließt. In diesem verlaufen die Gefäßbündel, seine inneren Partien sind zusammengefallen. In der Gegend des Nabels ist es derbwandig und führt Netzfaserzellen (Tracheiden). Die Keimblätter enthalten in großen, derbwandigen, gerundet-polyedrischen Zellen (5) einfache Stärkekörner (am) und in Oelplasma gebettete Aleuronkörner (al).

Den reifen Lupinen und der Sojabohne fehlt die Stärke.

3a) B o h n e n (Fisolen-, Garten-, Veits-, Vit-, Schminkbohnen) die Samen von P h a s e o l u s v u l g a r i s L. Kugelrund bis langnierenförmig mit kreisrundem bis länglichem Nabel, der ca. $^1/_7$ der Samenlänge mißt. Hauptsorten sind: Schwert- oder Speck-, Eck-, Kiel-, Dattel- und Eierbohnen. Gehalt: 23 % Proteinsubstanzen, 53 % stickstofffreie Extraktivstoffe und 2 % Fett.

Von der F e u e r - oder t ü r k i s c h e n B o h n e , P h a s e o l u s m u l t i f l o r u s Lam. kommen allein die Samen der Unterart P h a s e o l u s c o c c i n e u s Lam. in größeren Mengen auf den Markt. Der lineallängliche Nabel mißt $^1/_4$ der Samenlänge.

Bohnen sind die am häufigsten verwendeten Hülsenfrüchte. Die südamerikanische M o n d - b o h n e, indische Bohne von P h a s e o l u s l u n a t u s L., ist giftig (enthält ein amygdalinähnliches Glykosid), kann aber durch sachgemäße Zubereitung entgiftet werden und ist dann genießbar. (B u s s e, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907.)

3b) P f e r d e b o h n e n. a) Puff-, Mazagan-, Windsor- oder große Pferdebohne von V i c i a f a b a L. var. major s. m e g a l o s p e r m a Beck, b) Sau- oder kleine Perdebohne von V i c i a f a b a var. minor Peterm. Im Handel werden die Bezeichnungen umgekehrt gebraucht. Charakteristisch ist die Lage des Nabels auf einer Schmalseite des Samens im Gegensatze zu Phaseolus. Sie sind nebst den Linsen die ältesten Nahrungsmittel aus der Gruppe der Leguminosen und haben im Kulturleben des klassischen Altertums eine hervorragende Rolle gespielt. Gegenwärtig sind sie besonders in den Alpenländern und Galizien als Nahrungsmittel in Gebrauch. In Vorarlberg und in Nordtirol dient das Mehl zur Brotbereitung. Gehalt: 25 % N-Substanzen, 48 bis 52 % N-freie Extraktivstoffe, 2 % Fett.

3c) E r b s e n. α) F e l d -, graue, preußische Erbse, Pelluschke, von P i s u m s a t i v u m var. a r v e n s e L. mit eckigen, braunen, graugrünen oder schwärzlichen gescheckten Samen. Wird hauptsächlich im nordöstlichen Europa, die Form „Wintererbse“ in Bayern angebaut. β) G a r t e n e r b s e von P i s u m s a t i v u m subsp. h o r t e n s e Asch. u. Gräb. mit meist kugeligen, gleichfarbigen, hellgelben Samen. Von den zahlreichen Kulturformen unterscheidet man die Z u c k e r e r b s e n (P i s u m s a t i v u m var. s a c c h a r a t u m Ser. = var. g u l l o s u m Risso

mit fleischigen, im unreifen Zustande genießbaren Hülsen und süßschmeckenden Samen. Die übrigen Formen, Auslös- oder Pahlerbsen, haben derbe, lederartig-zähe Hülsen. Der Anbau der Erbsen ist weit verbreitet, bedeutende Mengen liefern Galizien, Ungarn und Rußland. Die vom „Wippel" oder Erbsenkäfer (Bruchus pisi L.) befallenen Samen sind nur für Schäl- und Schrotzwecke zu gebrauchen. Die sogenannte „halbierte" Ware sind geschälte Erbsen, die in die beiden Keimblätter zerfallen sind. Gehalt: 22 % Stickstoffsubstanzen, 53 % stickstofffreie Extraktivstoffe, 1,4 % Fett; der Fettgehalt kann bis 5 % steigen.

3d) Linsen, von Lens esculenta Mnch. (= Ervum lens L. = Lens lens Huth) sind uralte, schon in der jüngeren Steinzeit in Gebrauch gewesene Leguminosen. Die flach-bikonvexen, kreisrunden, scharfberandeten Samen sind meist grünlich- oder graubraun, auch rot und schwarz. Sie zählen zu den feineren Hülsenfruchtarten; besonders beliebt sind die großsamigen Pfenniglinsen und die französischen roten Linsen. Gehalt 26 % Stickstoffsubstanz, 52 % N-freie Extraktivstoffe, 2 % Fett.

3e) Kichererbsen, Garbanzos, Garabanze, Kaffee-, römische Erbsen von Cicer arietinum L., vertreten im Mittelmeergebiet (insbesondere in Spanien) und im Orient teilweise unsere Erbsen. Sie sind größer als diese, verkehrteiförmig bis rundlich und mit einem schnabel- oder nasenartigen Vorsprunge (Würzelchen) versehen. Bemerkenswert ist ihr bitterer Geschmack.

Gehalt der Hülsenfruchtmehle in %:

	Wasser	N-Substanzen	N-freie Extr.	Fett	Asche
Bohnenmehl	10—12	23,3	59	1,5—2,1	3,3—3,7
Erbsenmehl	8—11	25—27	57	1,2—2	3
Linsenmehl	10,8	25,5	57	0,8—1,8	2,7

Literatur. *Botanik und Mikroskopie:* ***Engler und Prantl**, Pflanzenfamilien, Leipzig 1894 ff.* — ***Aschersohn und Graebner**, Synopsis d. mitteleur. Flora, Leipzig.* — ***Körnicke und Werner**, Handbuch d. Getreidebaus, Berlin 1885.* — ***A. Vogl**, Die wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel, Wien 1899.* — ***Tschirch und Oesterle**, Anatomischer Atlas d. Pharmakogn. u. Nahrungsmittelk., Leipzig 1900.* — ***Maurizio**, Getreide, Mehl, Brot, Berlin 1902.* — ***J. Moeller**, Mikroskopie d. Nahrungs- u. Genußmittel, 2. Aufl., Berlin 1905.* — ***T. F. Hanausek**, Nahrungs- und Genußmittel, Cassel 1884.* — ***Derselbe**, Die indischen Bohnen. Arch. f. Chem. u. Mikr. 1912.* — ***O. Dammer**, Illustriertes Lexikon d. Verfälsch., Leipzig 1887.* — *Codex alimentarius Austriacus, Wien 1911 ff.* — *Chemie und Hygiene:* ***J. König**, Die menschl. Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Berlin 1903.* — ***Röttger**, Kurzes Lehrb. d. Nahrungsmittelchemie, 3. Aufl., Leipzig 1907.* — ***Rupp**, Unters. v. Nahrungsmitteln usw., 2. Aufl., Heidelberg 1900.* — ***Peterson**, Unsere Nahrungsm. ihre volkswirtsch. u. gesundheitl. Bedeutung, Stuttgart 1894.* — ***Dafert und Kornauth**, Ueber die Verwend. von verdorb. Mais usw. Archiv f. Chem. u. Mikrosk., 1912, V, S. 1 ff.*

T. F. Hanausek.

Brown
John.

1735 bis 1788, der bekannte Stifter des nach ihm benannten, vielberufenen Systems. Er stammte aus Schottland, wollte anfangs Theologe werden, studierte später Medizin in Edinburg, geriet dabei in widrige Verhältnisse, aus denen er von Cullen, Professor der Medizin in Edinburg befreit wurde, machte dann gegen diesen in schnödester Undankbarkeit Front, bekämpfte dessen Lehre in heftigster Weise und nachdem er erst im Alter von 44 Jahren promoviert hatte, veröffentlichte er ein Jahr später seine Elements of physic (elementa medicinae), in denen er ausgehend von einer therapeutischen Erfahrung an seinem eigenen gichtisch erkrankten Körper seine Aufsehen erregende „Erregungstheorie" begründete. Unter Berücksichtigung der Hallerschen Lehre von der Irritabilität und Sensibilität und in dem Bestreben diesen Dualismus zu beseitigen, suchte Brown die Annahme zu erhärten, daß das organische Leben durch eine Kette von „Reizvorgängen" hervorgerufen oder unterhalten wird; die „Reize" erzeugen in dem „erregbaren" Organismus einen bestimmten Grad von „Erregung", der je nach seiner Qualität und Quantität Gesundheit oder Krankheit bedingt. Brown unterscheidet zwischen sthenischen und asthenischen Zuständen d. h. zu heftigen und zu schwachen Erregungsvorgängen, ferner zwischen direkter und indirekter Asthenie usw. Seine Lehre fand namentlich in Deutschland begeisterte Aufnahme, bis sie im ersten Drittel des 19. Jahrh. nach verschiedenen Modifikationen (in Italien) allmählich durch den aufkeimenden Vitalismus verdrängt wurde.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Brown
Robert.

Botaniker. Geboren zu Montrose (Schottland) als Sohn eines Geistlichen am 21. Dezember 1773, bezog 1789 die Universität Edinburg, wo er Medizin und Botanik studierte; 1795 trat er, ohne einen Grad erlangt zu haben, als Fähnrich und Wundarzt in militärische Dienste; 1798 machte er in London die Bekanntschaft des Botanikers Sir Joseph Banks, der ihm 1800 die Stelle als Naturforscher bei der zur Auf-

nahme der Küste von Australien bestimmten Expedition unter Capitain Flinders verschaffte. Von dieser kehrte er im Oktober 1805 nach 4 jähriger Abwesenheit mit umfangreichen Sammlungen nach England zurück. Die Bearbeitung derselben wurde ihm dort durch seine Stellung als Bibliothekar der Linnean Society in London ermöglicht. 1810 wurde er Bibliothekar bei Sir Banks, und, als dessen Sammlungen bei seinem Tode 1820 dem Britischen Museum überwiesen wurden, an diesem Aufseher der dortigen Botanischen Sammlungen. 1849 bis 1853 war er Präsident der Linnean Society. Er starb am 10. Juni 1858. Brown ist einer der bedeutendsten englischen Botaniker deskriptiv-systematischer Richtung gewesen. Von seinen Werken sind zu nennen: Prodromus Florae Novae Hollandiae (1810) von der nur der erste Band erschien; ferner Arbeiten über Proteaceen, Asclepiadeen (1810), Compositen (1817), die General remarks geographical and systematical on the botany of Terra australis (1814); Arbeiten über den Pollen (1828) und die Befruchtung bei Orchideen und Asclepiadeen (1831 und 1833). Seine in den Transactions of the Linnean Society und anderwärts zerstreuten Schriften sammelte und übersetzte Nees van Esenbeck in 5 Bänden (Nürnberg 1825 bis 1834).

W. Ruhland.

Brutpflege.

1. Definition und erstes Auftreten von Zuständen die zur Brutpflege überleiten. 2. Erste Anfänge der Brutpflege. 3. Passive Brutpflege 4. Aktive Brutpflege. 5. Ausbildung von Bruttaschen oder von Brutsäcken an der Mutter. 6. Entwickelung des Embryos in den Ovarien oder deren Ausführgängen, wo er geschützt und ernährt wird. Viviparität. 7. Einfluß der Brutpflege und der Viviparität auf die Mutter oder auf die Entwickelung des Embryos. Ursachen der Brutpflege.

1. Definition und erstes Auftreten von Zuständen, die zur Brutpflege überleiten. Bei allen Tieren wird ein Hauptteil der Lebensenergie dazu verwandt, die Art zu erhalten. Die Mittel, die dazu gebraucht werden, sind außerordentlich mannigfaltig. Schon bei den Protozoen sehen wir, daß die einfache direkte Teilung nicht mehr in allen Fällen ausreicht, das Fortbestehen der Art zu gewährleisten. Es ist fast immer schon die geschlechtliche Vermehrung durch Makro- und Mikrogameten eingeschaltet, die in ungeheuren Mengen produziert werden. Dies ist nötig, da zur Erzeugung eines neuen Individuums ein Makro- und Mikrogamet sich treffen müssen, um miteinander zu verschmelzen. Von einer eigentlichen Sorge für die Nachkommenschaft, wie wir sie bei den Metazoen in der Brutpflege kennen lernen werden, kann man jedoch nicht sprechen, schon deshalb nicht, weil bei der direkten Teilung die Begriffe Mutter und Kind nicht vorhanden sind und im Falle der geschlechtlichen Vermehrung meist die Mutter selbst zur Bildung der Geschlechtsindividuen aufgebraucht wird.

Bei den niederen Metazoen finden wir insofern der geschlechtlichen Vermehrung der Protozoen ähnliche Verhältnisse, als auch hier, falls Eier und Samenelemente frei ins Wasser abgelegt werden, eine enorme Produktion von Keimzellen eintritt. So wird auch hier die Wahrscheinlichkeit vergrößert, daß ein neues Individuum durch das Zusammentreffen eines Eies und eines Spermatozoons entsteht. Während nun die Eiproduktion, wie weiter unten gezeigt werden soll, in vielen Fällen eingeschränkt wird, bleibt die Menge der erzeugten Spermatozoen bei allen Tieren sehr groß, da selbst bei landlebenden Formen das Ei immer noch in einem feuchten Medium vom Spermatozoon aktiv aufgesucht werden muß.

Wenden wir uns nun der Erzeugung der Eizellen zu, so gilt hier allgemein, daß mit reichlicher Produktion von Eiern fast immer geringe Größe und Dotterarmut Hand in Hand geht. Aus solchen Eiern geht sehr früh eine Larvenform hervor, die durch selbsttätige Nahrungsaufnahme sich zum vollständigen Tier zu entwickeln vermag. Die große Zahl der Eier bewirkt hier eine Kompensation für die im Laufe der Entwickelung zugrunde gehenden Individuen.

Bei sehr vielen Tieren finden wir nun die Tendenz, die erzeugten Eier mit Nährmaterial (Dotter) zu versehen, um so den Embryo zu befähigen, längere Zeit auch ungünstigen Lebensbedingungen zu trotzen. In diesen Fällen erfährt die Zahl der nunmehr besser ausgestatteten Eier eine Einschränkung, zumal bei vielen Tieren die sekundären Eihüllen noch weiteren Schutz gewähren. Hierher sind auch die tertiären Eihüllen, die Kokons, zu rechnen, die eine Hülle für mehrere Eier abgeben. Meist werden diese Hüllen von Hautdrüsen ausgeschieden, so z. B. beim Regenwurm und dem Blutegel, zuweilen aber geht die Bildung von Kokons schon in eine Form von aktiver bewußter Fürsorge für die Brut über, z. B. bei der Spinne, wo die Mutter ein dichtes Geflecht um die Eier spinnt. In diesem Falle können wir schon von echter Brutpflege, die man auch als Neomelie bezeichnet, sprechen, indem wir als solche alle direkten Beziehungen von Mutter und Kind betrachten, sei es nun, daß die Mutter ihre Brut lediglich schützt, oder schützt und zugleich ernährt oder aber, daß die Brut aktiv Schutz bei der in diesem Fall sessilen Mutter sucht.

2. Erste Anfänge der Brutpflege. Die Brutpflege ist im Tierreiche weit verbreitet; es gibt wohl kaum eine Metazoenklasse, in der sie nicht in irgendeiner Form aufgefunden

wäre. Die einfachsten Formen der Brutpflege finden wir darin ausgeprägt, daß die Mutter ihre mit Hüllen versehenen Eier anklebt oder sonst wie durch Produktion von Gallertmassen um die Eier oder Bau von Nestern schützt. So legen viele Oligochaeten ihre aus chitinartiger Substanz gebildeten Kokons in die Erde oder befestigen sie an Wasserpflanzen. Aehnliche Verhältnisse finden wir auch bei den Hirudineen. Auch viele Insekten legen ihre Eier in das Wasser, kleben sie an Erde oder an Pflanzenteilen fest oder umgeben sie wie die Spinnen mit einem Gespinnst. Bei den Mollusken werden zuweilen, wie z. B. bei den Prosobranchiern, mehrere Eier mit einer pergamentartigen Haut umgeben und dann an die verschiedenartigsten Gegenstände angeklebt. Zuweilen werden die Eier auch durch hyaline Gallertmassen geschützt (marine Gastropoden, Heteropoden, Pteropoden, manche Cephalopoden). Einige Nemertinen zeigen ein ähnliches Verhalten. Interessante Verhältnisse haben wir bei den Wintereiern der Cladoceren, wo neben den Eihüllen noch eine cuticuläre sattelförmige Bildung, das Ephippium, entstanden aus der Rückenhaut des Mutterindividuums, erzeugt wird, um das Ei schwimmend zu erhalten.

Funktionell gleichwertige Zustände kennen wir bei Janthina, einem Prosobranchier, wo die becherförmige Eikapsel mit einem Floß verbunden wird, das mit lufthaltigen Räumen durchsetzt ist; dadurch schwimmt es pelagisch und dient auch zugleich dem Muttertiere als Schwimmapparat. Bei den meisten Ascidien werden die Eier mit schaumigen Folikelzellen versehen, um sie so zum Schwimmen zu befähigen.

Höher zu bewerten sind schon die Verhältnisse, wo Nester für die Eier gebaut werden, ohne daß sich die Mutter später um diese kümmert. Als Beispiel sei u. a. Limulus poliphemus genannt, der seine Eier in selbstgegrabene Löcher ablegt. Gleiche Verhältnisse finden wir auch bei einigen Helixarten. Etwas abweichend verhält sich Bulimus. Diese große Schnecke lebt auf Bäumen und rollt hier die Blätter dütenförmig ein, um ihre oft 5 cm im Durchmesser großen Eier abzulegen. Einige Frösche zeigen ganz die gleichen Erscheinungen, so Hyla nebulosa und Phyllomedusa; sie legen ebenfalls ihre Eier in Blätterdüten ab. Viele solitäre Bienen bauen Nester für ihre Brut, in denen sie reichlich Nahrungsstoffe für den ausschlüpfenden Embryo aufspeispeichern. Nach der Eiablage kümmern sie sich aber nicht mehr um ihre Brut; die Mutter lernt also ihre Kinder nicht kennen. Von echter Brutpflege kann man eigentlich erst dann sprechen, wenn die Mutter nicht nur zu ihren Eiern, sondern auch zu ihren Jungen in Beziehung tritt.

3. Passive Brutpflege. Zwei Fälle lassen sich, je nach der Lebensweise der Tiere unterscheiden, nämlich passive Brutpflege, wo die Jungen sich bei der festsitzenden Mutter aufhalten, um hier Schutz zu genießen und aktive Brutpflege, wo die Mutter ihre Nachkommen beschützt.

Bei der passiven Brutpflege halten sich die Nachkommen entweder in der Nähe der Mutter auf, oder sie suchen Schutz direkt an ihrem Körper. Einige Röhrenwürmer üben Brutpflege in der Art aus, daß sie ihre Eier entweder außen an der Röhre in Form eines dicken schleimigen Ringes ablegen (Sabella lucularia) oder auch im Innern der Röhre zwischen Röhre und Körperwand (Spirorbis spirillum, Capitella). Ganz ähnlich verhalten sich festsitzende Crepidulaarten (formicata, plana und convexa). Die Eikapseln werden hier unter der Schale abgelegt, während Vermetus seine Eikapsel an der Innenfläche der Schale anklebt. In den Fällen nun, wo die Nachkommen die festsitzende Mutter aktiv zum Schutz aufsuchen, ist gewissermaßen der Mutterinstinkt durch den Instinkt der Nachkommen ersetzt. Da die festsitzende Lebensweise als eine sekundäre Erscheinung aufzufassen ist, mußten die Jungen, um überhaupt Brutpflege zu genießen, allmählich selbsttätig Schutz bei der immer mehr in der Bewegungsfreiheit gehemmten Mutter suchen. Dies äußert sich darin, daß sich die Jungen bei der Mutter aufhalten und im Falle der Gefahr bei ihr oder auf ihr Zuflucht finden. Beispiele bieten die wenig beweglichen oder festsitzenden Echinodermen; bei Ophiaster Kröyeri z. B. kriechen die Jungen auf dem Körper der Mutter herum, bei Psolus halten sie sich in der Umgebung des Mundes oder an der Bauchseite auf, bei Antedon rosacea dagegen sitzen sie an der Oberfläche der Pinnulae. Noch inniger sind die Beziehungen der passiven Brutpflege zwischen Mutter und Kind bei den ectoprocten Bryozoen, den Brachiopoden und den Entoprocten. Bei jenen werden die Eier entweder in der Leibeshöhle zur Entwickelung gebracht oder sie gelangen durch Dehiszenz der Körperwand in die Tentakelscheide und entwickeln sich hier bis zum Ausschlüpfen der Larven. Einige Chilostomen weisen besondere Bruträume auf, die aus Körperausstülpungen entstanden sind und als Oöcien oder Ovicellen bezeichnet werden. Sie sind als zum Zweck der Brutpflege metamorphosierte Individuen des polymorphen Bryozoenstockes aufzufassen. Bruttaschen finden wir auch bei den Brachiopoden, so bei Argiope und Thecidium. Die Eier gelangen dann durch die Nephridial-

kanäle in zwei zu beiden Seiten des Körpers gelegene Bruttaschen, die als Einstülpungen der Leibeswand anzusehen sind. Der Embryo geht mit der Mutter eine sehr innige Verbindung ein, indem zarte Filamente von seinem Vorderende ausgehen und in Verbindung mit der Wand der Bruttasche treten. Bei Thecidium entstehen die Bruttaschen als mediane Ausstülpungen der ventralen Mantellappen, in die zwei Cirren des Tentakelkranzes hineinhängen; an diesen werden die Eier wieder vermittels feiner Filamente befestigt. Bruttaschen waren auch schon bei fossilen Brachiopoden vorhanden, wie das Suess für die Stringocephalen nachgewiesen hat. Wohl mit die vollkommenste Art der Brutpflege unter den sessilen Tieren besitzen die Entoprocten z. B. Pedicellina. Die embryonale Entwickelung vollzieht sich hier im Atrium des Weibchens, das zum Brutraum umgestaltet ist. Das Epithel ist zur Ernährung der Embryonen drüsig verdickt. Diese sind an der Wand des Brutraumes mit dem spitzen Ende der birnförmig verlängerten Eihüllen, einer Ausscheidung des Vaginalepithels, befestigt. Selbst nach dem Ausschlüpfen der Embryonen aus den Eihüllen bleiben sie noch im Brutraum festgeheftet, um sich hier weiter zu ernähren.

Bei festsitzenden koloniebildenden Tieren werden häufig einige Individuen ausschließlich für die Zwecke der Brutpflege in Anspruch genommen, ein Fall, der schon bei den Bryozoen erwähnt wurde und noch häufiger bei den Hydroiden und Siphonophoren in Form von sessilen medusoiden Gonophoren anzutreffen ist. Der Embryo entwickelt sich hierin bis zur Planula.

4. Aktive Brutpflege. In mancher Beziehung kehren die Erscheinungen der passiven Brutpflege bei der aktiven Brutpflege wieder. Auch hier bleiben die freibeweglichen Jungen in der Nähe ihrer ebenfalls freibeweglichen Mutter oder die Mutter trägt ihre Jungen an ihren Körper geheftet mit sich herum. Als Beispiel für ersteren Fall würden wohl am besten die nestflüchtenden Vögel mit ihren Jungen zu erwähnen sein. Auch viele Säugetiere (Beuteltiere) halten ihre Jungen lange Zeit unter Obhut.

Einen entschiedenen Fortschritt in der Brutpflege bedeutet es, wenn die Eier dauernd am Körper der Muttertiere verbleiben. So verklebt Polynoe cirrata, ein Annelid, ihre Eier zu einer gemeinsamen Masse und bringt sie unter ihre Rückenschuppen. Aehnlich ist es bei Grubea limbata, wo der ganze Rücken des Weibchens dicht mit Eiern besetzt ist. Andere Anneliden wiederum, z. B. Exogone gemmifera und Sphaerosyllis pirifera, tragen ihre Eier an der Bauchseite an den Ventralcirren. Interessante Verhältnisse bietet Clepsine dar, die nicht nur ihren Kokon mit dem Leibe bis zum Ausschlüpfen der Jungen bedeckt, sondern diese auch noch an ihrer Bauchseite befestigt und mit sich herumträgt. Auch manche Spinnen tragen ihre Kokons ständig mit sich herum, indem sie sie entweder mit den Cheliceren fassen oder aber sie am Abdomen befestigen. Manche Orybatiden tragen ihre Eier auf dem Rücken, andere wieder legen sie in die abgeworfene Chitinhaut ab (Hoplophora). Aehnliche Verhältnisse zeigen auch einige Tardigraden.

In vielen Fällen werden Körperteile der Mutter oder des Vaters für den Aufenthaltsort der Jungen verändert oder hergerichtet. Bei Cucumaria croccia schwellen die dorsalen Ambulacren wulstförmig an und dienen so zur Befestigung der Eier. Bei Prolidium nutriens werden die jungen Tiere in die Rückenhaut eingebettet. Alle Decapoden, außer den Penäididen, tragen ihre Eier an den Extremitäten der Abdominalsegmente befestigt mit sich herum.

Das Sekret zur Befestigung der Eier an den Pleopoden wird durch besondere Kittdrüsen ausgeschieden. Bei den Pantopoden ist es das männliche Tier, das die Brutpflege übernimmt. Das Weibchen übergibt die abgelegten Eier dem Männchen, das sie an das dritte Extremitätenpaar, die sogenannten Eierträger, befestigt. Die Eier verbleiben hier so lange, bis der Embryo zum Ausschlüpfen reif ist.

Unter den Wirbeltieren kennen wir eine Reihe von Fischen, die die Eier im Munde oder in der Kiemenhöhle sich entwickeln lassen (Arius-Arten, Galeichthys, Tilapia cimonii und nilotica). Bei allen übernimmt das Männchen die Brutpflege, während sie bei Propheus morii vom Weibchen ausgeübt wird. An der ventralen Körperfläche, an der Unterseite der Flossen, heftet das Weibchen von Aspredo laevis seine Eier an.

Bei den Amphibien haben wir eine Reihe von recht verschiedenartigen Fällen der Brutpflege, die alle das gemeinsam haben, daß die Eier außerhalb des Wassers abgesetzt werden und die Larve teilweise oder ganz ihre Metamorphose innerhalb des Eies durchmacht. Die Eier werden nach der Ablage entweder vom Muttertier umschlungen, z. B. bei Ichthyophis glutinosus und Amphiuma — eine ähnliche Brutpflege finden wir bei den Scolopendriden, wo ebenfalls das Weibchen sich spiralig um die Jungen schlängelt — oder aber sie werden von beiden Eltern herumgetragen, entweder vom Vater an den hinteren Extremitäten (Alytes obstetri-

cans) oder von der Mutter am Bauch oder am Rücken. Das Weibchen von Rhacophorus reticulatus (Fig. 1) vereinigt seine Eier zu einer flachen kuchenartigen Masse und trägt sie an der Bauchseite befestigt mit sich herum. Sie liegen zu etwa 20 zusammen und hinterlassen auf der Bauchhaut leichte Eindrücke. Bei einer Reihe anderer Frösche werden die Larven vom Männchen oder Weibchen auf dem Rücken getragen. In Brasilien kommt eine Laubfroschspezies, Hyla Goeldii (Fig. 2) vor, bei der das Weibchen seine



Fig. 1. Rhacophorus reticulatus. Vergrößert. Nach Wiedersheim.

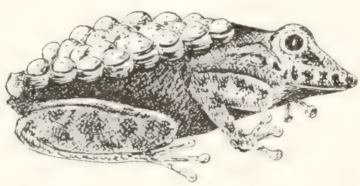


Fig. 2. Hyla Goeldii. Vergrößert. Nach Wiedersheim.

großen weißlichen Eier auf dem Rücken mit sich herumträgt. Die Eier liegen dicht nebeneinander und sind in ihrer Gesamtmasse von einer leicht aufgeschlagenen Hautfalte umgeben, so daß sie gleichsam wie in einer flachen Schüssel liegen. Höchstwahrscheinlich machen die Jungen ihre ganze Entwickelung so im Ei durch. Im Jahre 1895 wurde ein interessanter Fall von Brutpflege bei einem Frosch von den Seychellen (Arthroleptis seychellensis s. Fig. 3) von A. Brauer beobachtet. Die Eier werden an feuchten Stellen auf dem Boden abgelegt und vom alten Tier, wahrscheinlich dem Männchen, so lange feucht gehalten, bis die Larven mit einem großen Ruderschwanz und den Anlagen der hinteren Extremitäten versehen, auskriechen können. Sie begeben sich dann auf den Rücken des alten Tieres (Fig. 3), wahrscheinlich unter dessen Beihilfe, halten sich hier mit dem Bauche fest und machen so ihre Entwickelung durch. Die Befestigung geschieht durch einfache Adhäsion, wobei das Hautsekret vielleicht unterstützend mitwirkt. Ein anderer Fall, in dem ein schwanzloser Batrachier seine Brut mit sich herumträgt, ist 1895 von Boulenger bekannt geworden. Es handelt sich um Phyllobates trinitatis aus Venezuela und Trinidad. Die geschwänzten nochfußlosen Kaulquappen saugen sich bei eintretendem Wassermangel mit den Mundsaugnäpfchen auf dem Rücken des Männnches fest und werden so zum nächsten größeren Gewässer getragen. Den-



Fig. 3. Arthroleptis Seychellensis mit Larven auf dem Rücken. Vergrößert. Nach Brauer.

selben Vorgang beobachtete auch Kappler und Klunzinger bei Dendrobates trivittatus und H. S. Smith bei Dendrobates braccatus. Hierher zu rechnen ist auch der von Wyman in Surinam beobachtete Frosch Hylodes lineatus. Hier ist es das Weibchen, das die Larven mit sich herumträgt. Die Köpfe der 12 bis 20 auf dem Rücken des Muttertieres befindlichen Larven sind sämtlich gegen die Mittellinie, die Schwänze nach außen und hinten, gerichtet. Auch bei den geschwänzten Amphibien, den Molchen, ist bisher ein einzelner Fall von ähnlicher Brutpflege bekannt geworden, es ist das der in Nordamerika häufig vorkommende Salamander Desmognathus fuscus, den H. H. Wilder beobachtet hat. Dieses Tier schlingt seine Eier rosenkranzartig in mehreren Touren um den Leib. Die Befestigung der Eier am Körper ist sehr lose.

Hieran schließen sich einige Fälle von Brutpflege an, wo die Eier sich in der Leibeshöhle der Mutter entwickeln. Derartige Zustände kennen wir schon bei den Anthozoen, wo die Eier sich im Gastralraum bis zur Planula entwickeln. Auch bei den Anneliden z. B. Syllis vivipara und Cirratulus, werden die Eier entweder in der Leibeshöhle selbst entwickelt oder ein Segmentalorgan wird zu einer Höhlung umgebildet, die dann als Uterus fungiert. Ferner seien noch einige Holothurien, Phyllophorus urna, Synapta vivipara, Chirodata rotifera er-

wähnt, die ebenfalls in der Leibeshöhle brüten.

Auch andere Räume des Körpers können für die Entwickelung der Brut in Betracht kommen, so bei Echinaster sanguinolentus, Asterias Mülleri, die ventralwärts zusammengedrückten Arme und bei Asterias spirabilis die Mundöffnung, an der die Jungen mit dem Bauchstiele befestigt sind.

Bei den Tunicaten dagegen finden wir sehr häufig, daß entweder der Kloakenraum (Cynthia und Lithonephria (Giard)) oder auch der Peribranchialraum (Clavellinen und Synascidien) als Bruträume benutzt werden.

5. Ausbildung von Bruttaschen oder von Brutsäcken auf der Mutter. In all den genannten Fällen war die Brut am Körper der Mutter festgeklebt, sei es durch Ausscheidung von Kittsekret, sei es durch einfache Adhäsion oder dadurch, daß sie in schon vorhandene Körperhöhlen untergebracht wurden. Alle diese Erscheinungen sind einer weiteren Entwickelung fähig, die sich so gestaltet, daß von den Tieren nunmehr Bruttaschen oder Brutsäcke gebildet werden. Hat ein Tier erst einmal die Gewohnheit angenommen, seine Brut in vorhandenen Körperhöhlen zu entwickeln, so können in diesen durch den ständigen Druck der Brut leicht sekundäre Hohlräume entstehen, die dann ständig als Bruträume benutzt und schließlich vererbt werden.

In der Tat finden wir auch bei einigen der schon erwähnten Clavellinen und Synascidien, daß im Peribranchialraum, der sonst bei verwandten Formen unverändert als Brutraum benutzt wird, Divertikel entstanden sind, die nun ausschließlich zur Aufnahme der Brut dienen.

Wird die Brut dagegen an die Außenfläche des Körpers angeheftet, so ist es natürlich vorteilhaft, daß Ausstülpungen oder sonstige Veränderungen der Haut eintreten, die den Embryonen einen festeren Sitz gewährleisten. Die ersten Anfänge derartiger Bildungen lernten wir schon bei Hyla Goeldii (Fig. 2) kennen, wo sich rings um die Eimassen eine Hautfalte bildet. Auch in diesen Fällen kommt es schließlich zur Bildung von Bruttaschen in mehr oder minder vollständiger Ausbildung. Sobald wir bei Tieren Bruttaschen vorfinden, haben wir es immer mit weit fortgeschrittener Brutpflege zu tun.

Aus dem Vorhergehenden geht schon hervor, daß Bruttaschen sich in den verschiedensten Teilen des Körpers finden können. So haben die Branchiopoden allein schon recht verschiedenartige Einrichtungen. Bei Apus beispielsweise werden die Bruttaschen aus klappenförmigen Anhängen des zweiten Beinpaares gebildet; bei Branchipus dagegen finden sich taschenförmige Bruträume im Abdomen und bei Estheria wird die Schale der Mutter als Brutraum benutzt und die Eier hier an fadenförmigen Anhängen befestigt. Bei Arthrostracen, Cumaceen und Mysideen ist ein Brutraum vorhanden, der an der Ventralseite des Thorax gelegen ist und durch lamellöse Anhänge der Coxalglieder der entsprechenden Thoraxbeine nach außen abgeschlossen wird. Die Isopoden haben Bruttaschen, die sich ventral am Thorax öffnen, in ihnen halten sich sogar die ausgeschlüpften Jungen noch auf. Bruttaschen finden sich auch bei Echinodermen. Bei den Ophiuren z. B. bleiben die Eier in den Bursae und bei einigen Seesternen entstehen Aussackungen des Magens, die als Brutbehälter fungieren.

Als Beispiel dafür, daß auch Teile der Haut in Verbindung mit äußeren Körperanhängen zu Eierbehältern umgeformt werden können, sei der zu den Büschelkiemern gehörige Fisch Solenostoma genannt, der im Indischen Ozean vorkommt. Die Innenseite der langen und breiten Bauchflossen verschmilzt mit den Körperdecken, wodurch eine geräumige Tasche zur Aufnahme der Eier gebildet wird. An der Innenwand der Tasche entwickeln sich lange Fäden, die reihenförmig entlang den Bauchflossenstrahlen angeordnet sind und zur Befestigung der Eier dienen.

Der Beutelfrosch Notodolephys ovipara aus Venezuela hat seinen Brutraum vor dem After in Gestalt einer beutelförmigen Einstülpung der Rückenhaut. Der Raum kann sich periodisch erweitern und verengern, je nachdem die Tiere sich in der Brut- oder in der Ruheperiode befinden.

Ist die Brutpflege erst soweit gediehen, daß die Eier sich in echten Bruträumen entwickeln, so wird sich nun auch ein Stoffaustausch zwischen Mutter und Kind anbahnen. Bedingung dafür ist, daß der Embryo in innige Beziehung zu der Wand der Bruttasche tritt. Die Ernährung des Embryos erfolgt dann entweder auf osmotischem Wege oder durch Gefäßverbindungen. Immer ist es also ein weiterer Schritt in der Vervollkommnung der Brutpflege, wenn die Embryonen in Verbindung mit den Wänden der Bruttasche treten, da dann meist auch eine Ernährung durch die mütterlichen Gewebe stattfindet.

In den primitivsten Fällen, wo der Embyro nicht an der Wand des Brutraums festsitzt, vollzieht sich die Ernährung so, daß Säfte aus dem Körper der Mutter in den Brutraum übertreten und den Embryo umspülen. Derartige Verhältnisse finden wir bei den Cladoceren, wo sich bei Moina blutführende Schwellkörper, bei Poly-

phemus sogenannte Milchdrüsen am Boden des Brutsackes befinden.

Einige Mollusken, z. B. Chiton polii und die meisten Süßwassermuscheln, bewahren ihre Eier bis zum reifen Embryo in den Kiemen auf, in deren Grunde manchmal besondere Bruttaschen entstehen (Pisidium); Cyclas dagegen bildet in den Kiemen Brutkapseln für je ein Ei oder je einen Embryo aus Wucherungen des Epithels zwischen den Septen. Die Embryonen ernähren sich durch Verschlucken der Epithelzellen. Meistens findet eine gewebliche Verbindung zwischen Mutter und Kind statt, wobei dieses entweder durch Osmose oder durch Uebertritt des Blutes ernährt wird. Ernährung durch Osmose findet höchstwahrscheinlich bei Aspredo laevis statt, einem Wels, der in den Gewässern von Surinam vorkommt. Zur Zeit der Fortpflanzung nimmt die Bauchhaut eine weiche schwammige Beschaffenheit an und wird sehr blutreich. Der Fisch entläßt seine Eier ins Wasser und legt sich mit der schwammigen Bauchseite darauf, an der die Eier kleben bleiben. Die Haut bildet später unter jedem Ei einen Stiel (Fig. 4), der mit leichter

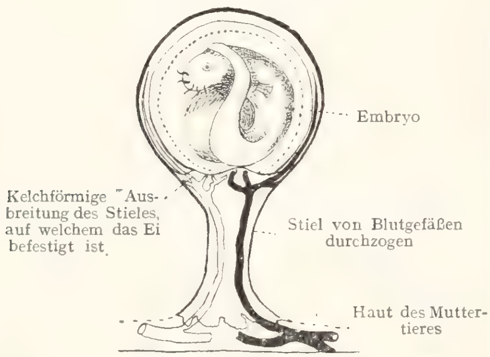


Fig. 4. Junger Aspredo laevis im Ei. Stark vergrößert. Nach Wiedersheim.

Verbreiterung an seiner Basis beginnt und am freien Ende eine schalen- oder napfartige Form zeigt. Im Innern des Stieles steigen Gefäße von der Haut aus empor, die sich am schalenförmigen Ende des Stieles zu feinen Netzen ausbreiten. Da der Embryo diesem Gefäßnetz dicht anliegt, kann die Ernährung durch Osmose erfolgen.

Eingehender ist die Brutpflege der von Darwin in Chile entdeckten Kröte Rhinoderma Darwinii durch Bürger studiert worden. Ihre Eier geraten auf bisher nicht aufgeklärte Weise in die Mundhöhle des Männchens und von da aus in den rechts und links von der Zunge sich öffnenden Schall- oder Kehlsack. Dieser dehnt sich mächtig aus, schrumpft aber, nachdem die Brut ihn verlassen hat, wieder ein, Verhältnisse, die an den Säugetieruterus erinnern. Durch die Füllung des Brutraumes leidet die Ernährung des Männchens, so daß das Tier während der „Trächtigkeit" vielleicht überhaupt nicht fressen kann. Die Zahl der Jungen schwankt zwischen 5 und 15. Ihre Ernährung erfolgt durch den Ramus hyoideus. Die Eier gehen noch keine Verbindung mit der Wand ein; erst wenn der Schwanz sich rückbildet, lagern sich die Jungen mit der Rückenfläche an die Wand des Brutsackes an und verkleben mit ihr. Dort, wo die Embryonen der Wand dicht anliegen, ist das Epithel unterbrochen, und zwar namentlich an den Stellen, wo ein Blutgefäß sich unter ihm befindet. Auch die Epidermis der Larven zeigt eigenartige Verhältnisse; die Cuticula ist nicht entwickelt und zwischen den Ectodermzellen befinden sich Plasmalücken. Das sind alles Einrichtungen, die für die Ernährung des Embryos mittels Osmose in Betracht kommen. Sehr früh sind schon die Hautdrüsen ausgebildet; sie funktionieren, wie Bürger vermutet als Respirationsorgane.

Die soeben geschilderte Brutpflege findet ihr Analogon bei einigen Fischen, den Lophobranchiern. Genauer untersucht sind diese Erscheinungen von Kolster. Es kommen hier ventrale Hautfalten zur Ausbildung, die sich zu einem Brutsacke vereinigen, sobald die Eier in die Falte gelangt sind. Es ist wiederum das männliche Tier, das die Brutpflege übernimmt. Wir haben hier alle Uebergänge der Brutpflege von solchen ohne Ernährung bis zu jenen, wo die Versorgung des Embyros durch den Vater schon sehr vollkommen geworden ist. Dabei findet sowohl ein Gasaustausch mit dem väterlichen Tiere statt, als auch eine Ernährung durch das Blut im perivitellinen Raume.

Bei den Männchen von Nerophias finden sich ventrale Falten zur Aufnahme der Eier, die sich wohl an der Unterlage festheften, aber noch nicht ernährt werden. Sind die Tiere mehr an Brutpflege angepaßt, wie z. B. das Männchen von Siphonostoma, so bleiben die Falten zeitlebens bestehen. Die Eier liegen hier in Nischen und sind von einer geronnenen fetthaltigen Masse umgeben, die von den Embryonen verschluckt wird. Bei dem bekannten Seepferdchen (Hippocampus) liegen zwischen Ei und Brutsack viele Erythrocyten und wenige Leukocyten, die von den Embryonen resorbiert werden. Nach E. Schultz sind alle diese Einsackungen der Haut, die zu Bruträumen werden, durch den Reiz der sie berührenden Eier entstanden. Diese Annahme gewinnt einige Wahrscheinlichkeit, da kürzlich L. Loeb beim Kaninchen nachgewiesen hat, daß einfache Schnitt-

wunden genügen, um Deziduabildungen im Uterus hervorzurufen, wenn einige Tage vorher eine Ovulation stattgefunden hat.

Einige Fälle der Brutpflege sind noch nicht genau untersucht und daher bezüglich der Ernährung der Embryonen unklar. Das Weibchen von Pipa dorsigera trägt ihre Jungen in Waben auf dem Rücken herum, die in den unter dem Ektoderm gelegenen Lymphsack eingesenkt sind. Einen Querschnitt durch eine solche geschlossene Wabe mit Embryo zeigt Figur 5. Daß die

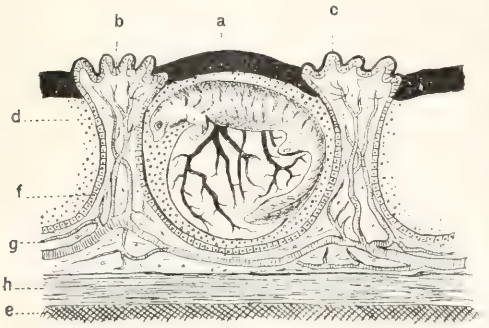


Fig. 5. Ein Embryo von Pipa dorsigera mit großem Dottersack, in der Hauttasche liegend. Halbschematisch. Dreimal vergrößert. a) Deckel der Hauttasche („Wabe"); b) Scheidewand zwischen den einzelnen Hauttaschen; c) Epidermispapillen auf dem freien Rand der Scheidewände; d) umhüllende Gelatinemasse; e) Muskulatur; f) eingestülpte Epidermis; g) Corium der Haut; h) subkutaner Lymphraum. Nach Wiedersheim.

Embryonen hier auch ernährt werden, ist als höchst wahrscheinlich anzusehen.

Nach Thomson-Ludwig werden die Eier von Cucumaria croccea am Rücken festgehalten, wobei das Gewebe anschwillt. Auch hier sind die Verhältnisse der Ernährung nicht geklärt. Unter den Tunicaten entwickeln einige Formen ihre Brut entweder im Kloakenraum oder in der Atemhöhle. In beiden Fällen kann es bei einigen Formen zum Verwachsen des Embryos mit der Kloakenwand (einige Aplididen nach Salensky) oder der Atemhöhle (Salpen) kommen (Fig. 6). Die Verwachsung entsteht durch Verdickung der Wand des Brutraumes unter Vermittelung der Eifollikelzellen des Embryos und einer Ansammlung von Testazellen. Die Verwachsungsstelle ist als eine Placenta (Fig. 6 pl) aufzufassen und dient auch als Ernährungsorgan des Embryos.

An diese Erscheinungen der echten Brutpflege schließt sich nun die Viviparität eng an, auf die weiter unten noch eingegangen werden soll. Von den höchsten Stufen der Brutpflege, wie sie z. B. bei Rhinoderma vorkommt, unterscheidet sie sich kaum. Der Unterschied zwischen Brutpflege mit Ernährung des Embryos und Viviparität besteht nur darin, daß bei dieser der Embryo in den Ausführungsgängen der Geschlechtsdrüsen entwickelt und ernährt wird, während er in jenem Falle an beliebigen Körperteilen in Bruttaschen heranwächst.

Ganz kurz sei auf die Wirkungen hingewiesen, die die Brutpflege auf die Zahl der Nachkommenschaft und die Entwickelung des Embryos ausübt. Allgemein läßt sich

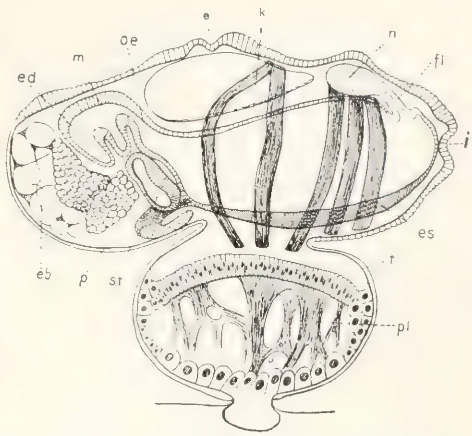


Fig. 6. Späteres Embryonalstadium von Salpa democratica-mucronata. Nach Salensky aus Korschelt-Heider. e) Egestionsöffnung; eb) Eläoblast; ed) Enddarm; es) Endostyl; fl) Flimmergrube; i) Ingestionsöffnung; k) Kieme; m) Magendivertikel; n) Ganglion; oe) Oesophagus, p) Pericardialsack; pl) Placenta; st) Stolo prolifer, t) sogenanntes Dach der Placenta.

sagen, daß die Zahl der Nachkommen bei brutpflegenden Tieren immer sehr gering im Vergleich zu nicht brutpflegenden Tieren ist. Dafür können aber die wenigen Nachkommen um so sicherer groß gezogen werden. Die nicht brutpflegenden Echinodermen produzieren bekanntlich ungeheure Mengen von Eiern, während Ophiomyxa vivipara nur ein bis drei Junge in jeder Bruttasche aufweist. Auch für vivipare Tiere gilt das gleiche.

Charakteristisch ist für brutpflegende und vivipare Tiere die abgekürzte Entwickelung, die nach E. Schultz als Tachygenese bezeichnet wird, und die darin besteht, daß es in der Entwickelung zur Unterdrückung eines freilebenden Larvenstadiums kommt. Genaueres über diese Verhältnisse findet sich in den „Prinzipien der rationellen und vergleichenden Embryologie" des genannten Autors. Als Beispiel seien hier nur die Decapoden aufgeführt, bei denen infolge der Brutpflege die Zahl der freien Larvenstadien unterdrückt ist, während die nicht

brutpflegenden Penaeiden diese Stadien (Metanaupliusstadien und freie Metazoea) aufweisen. Besonders instruktiv sind auch die brutpflegenden Echinodermen, bei denen wir die sehr charakteristischen Larvenstadien auf verschiedenen Stufen der Rückbildung begriffen sehen. Die Larven der brutpflegenden Asteriden sind nicht mehr pelagisch und entwickeln keine Wimperschnüre. Das Bipinariastadium ist daher fortgefallen. Dafür werden larvale Haftorgane ausgebildet, wie z. B. bei Asterina gibbosa, bei der überhaupt kein freischwimmendes Larvenstadium mehr vorkommt. Brutpflegende Amphibien machen sehr häufig ihre ganze Entwickelung in der Eihülle durch. Damit ist natürlich die Atmung des sonst im Wasser lebenden Embryos mittels Kiemen unmöglich gemacht oder doch sehr erschwert. Es werden daher entweder die Kiemen für diese besonderen Verhältnisse umgebildet (Notodelphys ovipara) oder es werden andere Organe, wie z. B. der Ruderschwanz bei Pipa dorsigera (Fig. 5) als Respirationsorgane verwandt. Mit Recht betont Wiedersheim, daß wir es hier mit funktioneller Anpassung der Organe zu respiratorischen Zwecken zu tun haben.

6. Entwickelung des Embryos in den Ovarien oder seinen Ausführungsgängen, wo er geschützt und ernährt wird. Viviparität. Wie schon gezeigt wurde, ist die Viviparität, auf die nun noch eingegangen werden soll, nur ein spezieller Fall der Brutpflege. Auch hier lassen sich eine Reihe von Zuständen unterscheiden, die eine mehr oder minder hohe Anpassung an die Viviparität darstellen. Oft sind bei ganz nahe verwandten Tieren die verschiedensten Stufen der Viviparität ausgeprägt, wie das Conte sehr schön bei freilebenden Nematoden nachgewiesen hat. Entweder wird das Ei noch, wie auch sonst, unsegmentiert geboren — Conte spricht dann von „absoluter Oviparität“ — oder es hat schon vor der Geburt begonnen, sich im Eileiter zu furchen („relative Oviparität“). Ist die Entwickelung des Embryos dagegen im Ei schon so weit vorgeschritten, daß er frei beweglich im Ei geboren wird, so kann von „Ovoviviparität“ die Rede sein. Daran schließt sich die „echte Viviparität“ an, die dadurch charakterisiert wird, daß der Embryo frei aus dem Uterus herauskriecht. Meist wird er bis zur Geburt durch die Mutter durch gewebliche Verbindung (Placenta) ernährt.

Die Ursache der Viviparität, wie auch häufig die der Brutpflege, ist oft aus dem Wechsel des Aufenthaltsortes abzuleiten, wenn z. B. die Tiere vom Wasser auf das Land oder vom Salzwasser in das Süßwasser übergehen. Auch Nahrungsmangel und schlechter Schutz für die Brut können in dieser Weise wirken. Einige Klarheit über diese Verhältnisse haben hauptsächlich die Versuche Kammerers an Amphibien gebracht. Als Beispiel sei Salamandra maculosa und Salamandra atra angeführt. Jener lebt in der Ebene und ist ovovivipar, dieser dagegen kommt in Gebirgsregionen vor und ist, da für ihn Gewässer schwer zu erreichen sind, vivipar geworden. Durch geeignete Versuchsanordnung der Art, daß Salamandra maculosa möglichst in das Milieu von Salamandra atra gebracht wurde und umgekehrt, konnte Kammerer erreichen, daß die sonst ovovivipare Salamandra maculosa vivipar und die vivipare Salamandra atra ovovivipar wurde.

Die Verbreitung der Viviparität ist sehr groß und noch werden fortwährend neue Fälle entdeckt. Sie kommt sowohl bei den Wirbellosen wie auch bei den Wirbeltieren vor. Bei diesen gelangt sie unter den Säugern zu höchster Entwickelung. Bei jenen sind die Verhältnisse besonders gut von Holmgren für die viviparen Insekten untersucht worden. Hier seien vor allen Dingen solche Fälle berücksichtigt, wo die Viviparität erst anfängt, sich auszubilden.

Die einfachsten Verhältnisse liegen da vor, wo die Eier in den Ovarien befruchtet und zur Entwickelung gebracht werden (Coccidea, einige Blattiden und der Käfer Chrysomela hyperica). Bei den viviparen Dipteren wird die Scheide zum Uterus, an dem sich zuweilen auch seitliche Ausbuchtungen zur Aufnahme der Eier befinden können. Diese treten bei vielen viviparen Fliegern auch schon mit dem Uterus in Verbindung und werden dann ernährt, indem das Epithel zottenartige Falten bildet (Sarcophaga). Diese Verhältnisse sind von Cholodkovsky neuerdings genauer untersucht worden, der glaubt, daß eine direkte Ernährung mittels einer Placenta durch das Muttertier stattfindet. Heymons indessen zweifelt sie an und meint, daß nur ein einziger Fall von placentärer Ernährung der Insekten sicher bekannt sei, nämlich der von ihm beschriebene bei Hemimerus talpoides. Der Embryo bildet hier eine Placenta im Ovarium des Muttertieres und nährt sich von den zerfallenen Zellen der ebenfalls vorhandenen mütterlichen Placenta.

Interessante Uebergänge zur Viviparität finden sich bei Peripatus; sie seien nach Korschelt und Heider kurz beschrieben. Es gibt drei Spezies dieser Tiere, die auf drei Weltteile, Australien, Amerika und Afrika, verteilt sind und sich bezüglich der Viviparität ganz verschieden verhalten. So legt Peripatus novae-

zealandiae dotterreiche Eier ab, die 1,5 mm groß sind. Die Eier von Peripatus capensis dagegen werden vom Uterus aus ernährt und wachsen von 0,4 und 0,6 mm bis zu 10 und 15 mm während der Entwickelung heran. Peripatus Edwardsii ist ebenfalls vivipar (Fig. 7), hat aber noch kleinere Eier (0,04 mm), während die Embryonen bei der Geburt eine Länge von 22 mm haben. Unter dem Einfluß der Vervollkommnung der Viviparität hat also die Größe der Eier ständig abgenommen, Verhältnisse, die an das kleine, dotterlose Säugetier-Ei erinnern. Die Verkleinerung des Eis beruht auf dem Verschwinden des Dotters. Mit dessen Abnahme hat sich auch die Furchung geändert, die dotterreichen Eier von Peripatus novae-zealandiae furchen sich superfiziell, während die von Peripatus Edwardsii sich schon infolge ihrer Dotterarmut total furchen. Die Ernährung des Embryos erfolgt bei Peripatus capensis so, daß das Ektoderm vakuolisiert und schwammig wird und dadurch befähigt ist, osmotisch Nahrung für den Embyro zu liefern. Bei den südamerikanischen Formen ist der Embryo sehr innig mit dem Uterus verbunden, es ist sowohl eine Placenta als auch ein Nabelstrang vorhanden (Fig. 7 ep).

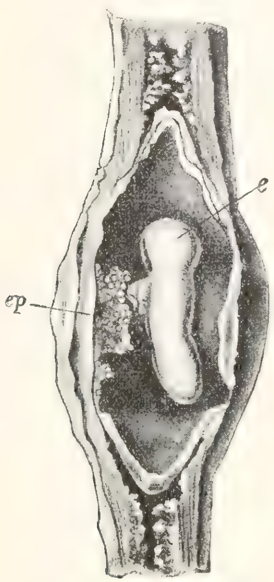


Fig. 7. Embryo von Peripatus Edwardsii im Brutraum. Nach J. v. Kennel aus Korschelt und Heider. e) Embryo; ep) Placenta.

Anfänge zur Viviparität sind außer bei den Vögeln bei allen Wirbeltierklassen gemacht worden. Bei den niederen Wirbeltieren schon finden wir oft Einrichtungen, die direkt denen der Säugetiere verglichen werden können. Bei einigen lebendig gebärenden Haien, z. B. Mustelus und Carcharias greifen Falten und Runzeln des embryonalen Dottersackes in entsprechende Vertiefungen der drüsenreichen Schleimhaut des Oviduktes ein, der nunmehr zum Uterus geworden ist. Die dichten Gefäßnetze des Dottersackes senken sich derart in die blutreiche mütterliche Mucosa ein, daß der Eindruck entsteht, als habe man es hier mit den Cotyledonen der Säugetiere zu tun, die wir nachher noch kennen lernen werden.

Bei den Teleostiern gibt es im ganzen neun Familien, die vivipar sind. Außerordentlich verschieden gestaltet sich hier die Ernährung des Embryos. Es seien zuerst Cymatogaster aggregatus und die sogenannte Aalmutter, Zoarces viviparus, erwähnt, die von Eigenmann und von Kolster untersucht worden sind. Die Eier von Cymatogaster sind sehr klein, dotterarm, und gering an Zahl (5 bis 20). Sie werden im Innern des Ovariums entwickelt und durch das Ovarialepithel, das seinen Inhalt in das Lumen ergießt, ernährt. Die Aalmutter wird ebenfalls im Innern des Ovariums schwanger. Es bilden sich dort außerordentlich viele blutreiche Zotten, die aus entleerten Follikeln (Corpora lutea) des Eierstockes hervorgegangen sind. Sie scheiden in die Höhle des Ovariums eine seröse trübe Flüssigkeit ab, die reichlich von Blut und Lymphzellen durchsetzt ist und die zahlreichen Embryonen umspült. Diese schlucken die nahrhafte Flüssigkeit und werden durch sie ernährt.

Das Ei der viviparen Cyprinodonten entwickelt sich innerhalb des blutreichen Follikels, die Ernährung eines jeden Eis kann also durch einfache Diffusion aus dem Blute stattfinden. Erwähnt sei endlich noch der vivipare Anableps, dessen gefäßreicher Dottersack Zotten erzeugt, mittels deren die von den erweiterten Kammerwänden des Ovariums abgeschiedene Ernährungsflüssigkeit resorbiert wird.

Unter den Amphibien ist besonders der schwarze Erdsalamander (Salamandra atra) interessant. In den jederseitigen Eileitern und den Uterus gelangen zahlreiche Eier; aber in jedem der beiden Fruchtbehälter entwickelt sich in der Regel nur ein einziges, und zwar nur das unterste, dem Uterusausgang zunächst liegende Ei. Die übrigen Eier werden aufgelöst und fließen zu einer gemeinschaftlichen Dottermasse zusammen. Nachdem der Embryo sein eigenes Dottermaterial aufgebraucht hat, ernährt er sich durch Verschlucken der übrigen Dotterflüssigkeit im Uterus und ist so imstande, alle Stadien der Entwickelung bis zum luftatmenden Salamander im Mutterleibe durchzumachen. Die Atmung erfolgt so, daß die außerordentlich langen blutreichen fiederartig gestalteten Kiemen sich dicht der uterinen Schleimhaut anlegen und so einen Gasaustausch bewirken.

Charakteristisch für die Brutpflege sowie auch für die Viviparität ist es, daß bei phyletisch langandauernden Zuständen es immer beim Muttertier zur Bildung von ernährenden

Schichten für das Ei kommt. Wir bezeichnen diese Gewebsschichten als Placenta. Bei der Brutpflege wurden Placentarbildungen schon bei den Tunicaten (Fig. 6) erwähnt. Sie stellen hier wie auch bei den viviparen Tieren die höchsten Stufen dar. Unter den wirbellosen viviparen Tieren hatten wir sie schon bei Peripatus (Fig. 7) kennen gelernt. Auch bei den Skorpionen kommt sie vor, wo sie von Poljansky gefunden wurde. Es löst sich hier ein Teil der Uteruswand los und umgibt den Embryo als Decidua.

Unter den Wirbeltieren sind es die Amnioten, bei denen die placentaren Bildungen (Fig. 8) zu hoher Entfaltung kommen.

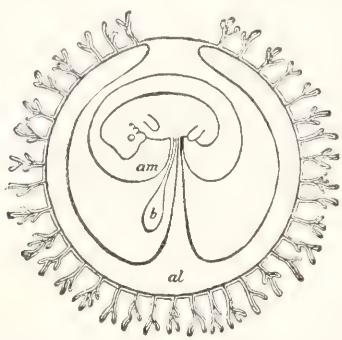


Fig. 8. Schema der Foetus-Membranen eines placentalen Säugetieres. Nach Boas aus Wiedersheim. al) Allantois; am) Amnion; b) Dottersack oder Nabelbläschen. Der äußerste Contour der Figur stellt die seröse Membran dar. Mit letzterer ist die äußere Wand der Allantois verwachsen und in ihren hohlen zottenartigen Auswüchsen kommen die Allantoisgefäße zu liegen.

Während bei den Anamniern die Atmung vom Embryonalkörper selbst besorgt wird, dienen die Gefäße des Dottersackes in erster Linie ernährenden Zwecken. Bei den Amnioten dagegen ist die erste Atmung eine reine Gewebsatmung; später wird sie von den Gefäßen des Dottersackes neben der nutritorischen Funktion mit übernommen. Bei den höheren Amnioten, nämlich der weitaus größten Mehrzahl der Säuger, bahnen sich ganz neue respiratorische und nutritive Beziehungen dadurch an, daß die aus einer Ausstülpung des Enddarms hervorgehende reich vaskularisierte Allantois (Fig. 8 al) gefäßführende zottenartige Auswüchse entwickelt. Diese senken sich in das umgebende Chorion ein und führen so zu einer innigen Verbindung mit der Uterusschleimhaut. Dadurch wird die bei niederen Amnioten noch vorhandene Dotterplacenta ganz allmählich durch eine Allantoisplacenta abgelöst; ein Prozeß, der in direkter Korrelation zur viviparen Natur der Mammalia steht.

Neben jenen Einrichtungen muß noch das Amnion (Fig. 8 am) erwähnt werden, eine bei Sauropsiden und Mammaliern den Embryo umgebende Haut, die von einer Flüssigkeit (liquor amnii) erfüllt ist, und so in gewisser Weise das die Anamnier-Eier umgebende Wasser ersetzt. Hier wie dort wird also der Embryo in dem umgebenden Medium schwimmend erhalten.

Bei den Amnioten wie auch sonst kann man Schritt für Schritt verfolgen, wie bei der höheren Ausbildung der Viviparität der Dotter allmählich schwindet.

Bei den oviparen Reptilien sind die Eier noch dotterreich, während sie bei dem viviparen Seps calcides schon ziemlich arm an Nahrungsdotter sind. Infolgedessen muß es zu einer nahen Beziehung zwischen Mutter und Frucht kommen, die in gewissem Sinne an die der Säugetiere erinnert.

Während bei einigen Sauriern, z. B. Gongylus, noch eine Art von Dotterplacenta gebildet wird, kommt es bei Seps an einem Eipol zur Bildung einer Allantoisplacenta, am anderen zu einer Dotterplacenta. Eine eigentliche physiologische Bedeutung hat aber nur die Allantoisplacenta. Sie ist mit zahlreichen Erhabenheiten in Gestalt von Papillen in die Zwischenräume und Vertiefungen jener Uterusstelle eingelassen, an der die mütterliche Placenta liegt. Die beiderseitigen Epithelflächen, die reich an Gefäßen sind, kommen in unmittelbare Berührung miteinander.

Mit dem Schwund des Dotters bei den Säugetieren wird der Dottersack (Fig. 8) natürlich immer kleiner und enthält schließlich überhaupt keinen Dotter mehr. Schon bei den niedersten Säugetieren, den Monotremen und noch mehr bei den Marsupialiern ist der Dotter sehr reduziert; eine Placenta fehlt diesen Formen noch. Man bezeichnet sie deshalb als Mammalia aplacentalia im Gegensatz zu den placentalen Säugetieren (Mammalia placentalia), denen der Dotter völlig fehlt.

Bei den placentalosen Mammaliern ist die Ernährung im Uterus noch sehr primitiv. Die Eier sind wie bei Reptilien und Vögeln von einer Eiweiß- und Gallertschicht umgeben. Außen ist noch die Granulosamembran vorhanden. Diese Keimhüllen werden zuerst vom Ektoderm des Embryos resorbiert. Die Chorionoberfläche wird dadurch frei, aber es kommt zu keiner Verbindung mit der Uteruswand. Die Keimblasen schwimmen in einer an geformten Elementen armen Lymphe, in der sie sich weiter entwickeln. Die Embryonen werden schon nach acht Tagen geboren und dann im Beutel (Brutsack) ausgetragen und mit dem Sekret der Mammardrüsen ernährt. Wir haben also bei diesen niederen Wirbeltieren neben der primitiven

Viviparität noch die höchste Form der Brutpflege ausgeprägt, derart, daß die Embryonen von der Wand des Brutsackes ernährt werden. Es sind also die bei allen Säugern vorkommenden Mammardrüsen von diesen drüsigen Organen des Brutsackes herzuleiten.

Die Eier der Mammalia placentalia haben ihren Dotter vollständig eingebüßt. Sie ersetzen diesen Mangel durch einen langen intrauterinen Aufenthalt, der den Embryonen zu einer ergiebigen und unbeschränkten Nahrungsquelle seitens der Mutter wird. Bei allen Säugern werden genau wie bei Reptilien und Vögeln, die für dotterreiche Eier typischen Eihäute (Fig. 8), Dottersack, Amnion, Serosa und Allantois, ausgebildet. Die Serosa erfährt nun bei den Säugern weitere Differenzierungen, indem sie sich weit von dem stark reduzierten Dottersacke und dem Amnion abhebt und den ganzen Keim als eine weite Hülle umgibt. Auf ihrer Oberfläche entstehen kleine Ausstülpungen oder Zotten (Fig. 8), weshalb man sie als Zottenhaut oder Chorion bezeichnet hat (s. auch Fig. 9). Mit dem Chorion verbindet sich die birnenförmige Allantois und legt sich an deren Innenseite allseitig mit zahlreichen Blutgefäßen an.

Bei den Placentaliern tritt das Chorion in enge Beziehung zu der uterinen Schleimhaut der Mutter und bildet mit dieser zusammen ein Ernährungsorgan für den Embryo, die sogenannte Placenta, der die Aufgabe des verloren gegangenen Dotters zukommt. Diese als Allantoisplacenta bezeichnete Bildung charakterisiert die meisten Säugetiere und ist als die letzte und höchste Etappe in der stufenförmigen Entwickelung der physiologischen Beziehung zwischen Mutter und Frucht aufzufassen. Die Gefäßverbindung zwischen Mutter und Frucht ist hier außerordentlich innig (Fig. 9), da

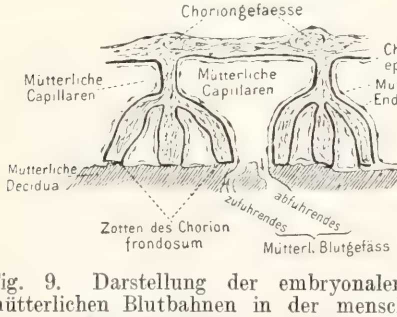


Fig. 9. Darstellung der embryonalen und mütterlichen Blutbahnen in der menschlichen Placenta. Nach F. Keibel aus Wiedersheim.

das Chorionepithel direkt den mütterlichen Kapillaren anliegt. Trotz dieser engen Gefäßverbindung kann also kein kontinuierlicher Blutübergang von der Mutter zur Frucht stattfinden.

Die Placenta läßt nach ihrer Ausbildung drei verschiedene Stufen unterscheiden. Wie schon gesagt, fehlt eine Placenta bei den niederen Säugetieren; immerhin machen sich bereits unter den Beuteltieren Ansätze zu Placentarbildungen bemerkbar. Die primitivste Form ist die Placenta diffusa, die durch gleichmäßige, über die ganze seröse Hülle verteilte und relativ einfach gestaltete Chorionzotten charakterisiert ist. Sie kommt vor bei Schweinen, Kamelen, Tapiren, Flußpferden usw. Die Mehrzahl der Wiederkäuer hat eine Placenta, bei der sich die Chorionzotten stark verästeln, zu einzelnen Gruppen zusammentreten und sich durch besondere Länge auszeichnen. Es kommt so zur Bildung von Cotyledonen, die in entsprechende Falten der Uterusschleimhaut hineinpassen. Man bezeichnet diese Formen als Placenta cotyledonica.

Eine weitere Stufe in der Entwickelung stellen alle jene Placentarformen dar, die man als Gürtel-, Glocken- und Scheibenplacenta bezeichnet. Die Chorionzotten stehen hier dicht beieinander, sind vielfach verästelt und überaus reich mit Blutgefäßen versehen. Schon bei der Placenta cotyledonica und noch mehr bei den eben genannten Placentarformen zeigt sich, daß auch die Uterusmucosa an den Stellen, in die sie eingelagert ist, sehr stark wuchert und außerordentlich blutreich wird. Man bezeichnet diese Verdickung der Uterusschleimhaut im Gegensatz zur Placenta fetalis als Placenta materna oder uterina.

Bei der Glocken-, Gürtel- und Scheibenplacenta ist die Verbindung zwischen der Placenta fetalis und uterina viel inniger als bei den früheren Formen. Die Chorionzotten mit ihren überaus feinen Verästelungen stehen in so enger Beziehung zum Uterus und durchwachsen die Mucosa derart, daß schließlich die Loslösung zur Unmöglichkeit wird. Bei der Geburt löst sich daher ein größerer oder geringerer Teil der Gebärmutterschleimhaut, die Decidua, unter starken Blutungen mit ab und wird zusammen mit den Eihäuten als Nachgeburt ausgestoßen. Was die Verteilung der letztgenannten Placentaformen anbetrifft, so kommt die Gürtelplacenta hauptsächlich den Carnivoren und Elefanten zu, während die glockenförmige bei einem Teil der Edentaten, den Chiropteren und Prosimieren, die Scheibenplacenta dagegen bei den übrigen Edentaten und den Primaten angetroffen wird.

Immer schließt sich selbst an diese höchst ausgebildeten Fälle der Viviparität Brutpflege an, indem die Jungen von der Mutter durch die Milchdrüsen eine Zeitlang ernährt werden.

7. Einfluß der Brutpflege und der Vivi-

parität auf die Mutter oder auf die Entwickelung des Embryos. Ursachen der Brutpflege. Brutpflege und Viviparität können also sowohl nebeneinander herlaufen, als auch bei einer und derselben Tierart ergänzend vorkommen, um desto sicherer das Bestehen der Art zu gewährleisten.

Auf die theoretische Auffassung der Viviparität werfen die Fälle des embryonalen Parasitismus ein interessantes Licht. Es gibt eine Reihe von Tieren (viele Würmer, manche Insekten, einige Mollusken), die ihren Embryonen nicht selbst Brutpflege angedeihen lassen, sondern ihre Eier in den Körper anderer Tiere ablegen, wo sie sich dann parasitisch entwickeln. Diese Erscheinung könnte in gewissem Sinne als noch zur Brutpflege gehörig betrachtet werden, die freilich sonst immer vom mütterlichen oder väterlichen Individuum übernommen wird. Denn die Brutpflege in ihrer höchsten Entfaltung, mit der sich ja die Ernährung des Embryos verbindet, ist eigentlich immer Parasitismus, wenn darunter die Erscheinung verstanden werden darf, daß ein Individuum auf Kosten des anderen lebt.

Ueber das Wesen der Viviparität als speziellen Fall der Brutpflege lassen sich nun ähnliche Betrachtungen anstellen. Ich schließe mich hier den Gedanken Fausseks an, die er in seinen Untersuchungen über das Glochidium ausspricht. Die Anodonta-Larven (Glochidien) bedürfen zu ihrer Entwickelung bis zur ausgebildeten Muschel des parasitären Lebens an einem Fische. Sobald das Glochidium ins Innere des Fischkörpers eindringt, wird es von einer epithelialen Cyste umgeben, die Faussek mit der Decidua der Säuger analogisiert. Die Glochidien nehmen nun ihre Nahrung mittels der embryonalen Mantelzellen auf, die befähigt sind, Pseudopodien auszusenden. Damit umfließen sie die vom Fisch ausgesonderten Leukocyten und Epithelzellen, die sie intrazellulär verzehren. Die intrazelluläre Ernährungsweise durch Ektodermzellen der Anodontalarven ist nach Faussek der gleichen Ernährung durch die ebenfalls ektodermalen Chorionzellen der Säuger gleichzusetzen. Die Analogie geht noch weiter, denn beim Glochidium findet eine Ansammlung und ein Zerfall von Leukocyten statt, die der Bildung der Uterinmilch bei Säugern analog wäre. Somit könnte man also die Empfängnis der Säugetierweibchen als eine Infektion bezeichnen, während die Viviparität genau wie die höchst angepaßten Fälle der Brutpflege als Erscheinungen des Parasitismus gedeutet werden könnte. Während sich die allmähliche Ausgestaltung der Brutpflege ziemlich einfach gestaltet, ist der Uebergang der Tiere zur Viviparität durch viel weitgehendere morphologische Umgestaltungen des Muttertieres und auch durch Aenderung vieler physiologischer Zustände bedingt. Die gut angepaßte Erscheinung der Viviparität ist eigentlich erst dadurch denkbar geworden, daß das Ei im Innern des mütterlichen Körpers befruchtet wurde. Dazu ist aber nötig, daß sich Begattungsorgane ausbilden, um die Spermatozoen in das mütterliche Tier gelangen zu lassen. Bei niederen Wirbeltieren sind derartige Organe noch nicht vorhanden, da die Eier einfach ins Wasser abgelegt und dort befruchtet werden. In einigen Fällen jedoch ist auch bei diesen Tieren eine innere Befruchtung nötig geworden, die hier in der Weise vor sich geht, daß das mütterliche Tier Spermatophoren aufnimmt (Urodelen), während bei den Gymnophionen schon eine richtige Begattung zu beobachten ist. Bedingung für eine Begattung ist aber immer die Ausbildung eines Begattungstriebes, der sich in den mannigfachsten Formen bei den Wirbeltieren äußert. Neben morphologischen Neueinrichtungen muß es mithin sowohl bei der Brutpflege als auch bei der Viviparität zur Ausbildung eines Instinktes kommen, der bei den viviparen Tieren zum Kopulationstrieb wird.

Ueber die Ursachen, die zur Brutpflege geführt haben könnten, ist das Wichtigste schon gesagt worden. Es seien nur noch wenige Worte über die Frage angefügt, welche Zeiträume wohl dazu nötig waren, um derartig wunderbare Einrichtungen in der Embryonalentwickelung zustande zu bringen. Wiedersheim nimmt die Naturzüchtung für die Entstehung der Brutpflege in Anspruch, wodurch die Erzeugung neuer Formen und Formteile oder physiologischer Neueinrichtungen und Lebensgewohnheiten im Kampf ums Dasein möglich geworden ist. Die planvoll erscheinenden Einrichtungen der Brutpflege können daher, wie Wiedersheim annimmt, nur in ungeheuer langen Zeiträumen entstanden sein.

Wahrscheinlich spielen aber für die Herausbildung dieser Verhältnisse in erster Linie äußere Einflüsse eine Rolle, wie das namentlich Kammerer durch seine Versuche nachgewiesen hat. Der Grottenolm z. B. lebt in kalten dunklen Höhlen und ist hier vivipar geworden. Bringt man ihn ins Helle und in höhere Temperatur, so kehrt er wieder zur ursprünglichen Ovoviparität zurück. In diesem Falle ist es also möglich, durch Wiedereinsetzen der früheren Bedingungen ein Tier zu seinen ursprünglichen Fortpflanzungsgewohnheiten zurückzuführen. Andererseits kann, wie schon erwähnt wurde, die ovipare Salamandra maculosa durch äußere Einflüsse vivipar gemacht werden. Die von Wiedersheim angenommenen ungeheuren Zeiträume sind also für das Zustandekommen der Vivi-

parität und der Brutpflege nicht nötig, vielmehr ist es in geeigneten Fällen heute noch möglich, derartige Aenderungen des Fortpflanzungsmodus in relativ kurzer Zeit hervorzubringen.

Literatur. ***E. Bouvier***, *Les œufs des Onychophores, Nouv. Annales Mus. Hist. Nat. Paris Bd. VI, 1904.* — ***E. Bresslau***, *Beiträge zur Entwickelungsgeschichte der Turbellarien. Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 76, 1904.* — ***Mr. Bride***, *The development of Asterina gibbosa. Qu. Journ. Micr. Sc. N. ser. Bd. 33, 1896.* — ***O. Bürger***, *Die Brutpflege von Rhinoderma darwinii. Ztschr. f. wiss. Zool. Bd. 82, 1905.* — ***N. Cholodkowsky***, *Ueber den weiblichen Geschlechtsapparat einiger viviparen Fliegen. Zool. Anz. Bd. 33, 1908.* — ***E. Conklin***, *The embryology of Crepidula. Journ. of Morphol. Bd. 13, 1897.* — ***M. Conte***, *L'influence du milieu sur le dévelopement des Nematodes libres. Comptes Rendus Soc. Biol. Bd. 52, 1900.* — ***C. Eigenmann***, *On the viviparous Fish of the pacific coast of North America. Bull. U. St. Fisch. Comm. Bd. 12, 1894.* — ***V. Faussek***, *Parasitismus der Anodonta-Larve. Mém. Ac. Sc. St. Pétersb. VIII, sér. Cl. phys. math. Bd. 13, N. 6, 1903.* — ***C. Giacomini***, *Materiali per la storia dello sviluppo del Seps chalcida. Monit. Zool. Ital. Bd. 2, 1891.* — ***Grassi***, *Eine lange Reihe vorläufiger Mitteilungen in Rendiconti della R. Accad. dei Lincei Cl. fis. mat. der letzten Jahre.* — ***H. Hansen***, *On the Propagation, Structure und Classification of the Family Sphaeronidae. Qu. J. Micr. Sc. (2. sér.) Bd. 49, 1906.* — ***R. Heymons***, *Eine Placenta bei einem Insekt (Hemimerus). Verh. deutsch. Zool. Gesellsch. Bd. 19, 1909.* — ***N. Holmgren***, *Ueber vivipare Insekten. Zool. Jahrb. (Syst.) Bd. 19, 1904.* — ***E. Hubrecht***, *Die Säugetierontogenese in ihrer Bedeutung für die Phylogenie der Wirbeltiere. Jena 1909.* — ***P. Kammerer***, *Die Fortpflanzung des Grottenolmes (Proteus anguineus Laurenti). Verh. K. K. Zool-bot. Gesellsch. Wien Bd. 57, 1908.* — ***Derselbe***, *Beitr. z. Erkenntnis der Verwandtschaftsverhältnisse von Salamandra atra und maculosa. Arch. f. Entwickl. Mechanik. Bd. 17, 1903.* — ***Derselbe***, *Experiment. Veränderung der Fortpflanzungsfähigkeit bei der Geburtshelferkröte (Alytes obst.) und Laubfrosch (Hyla arb.). Ebenda Bd. 22, 1906.* — ***H. Kolbe***, *Ueber Brutpflege bei den Käfern (Coleopteren). Aus d. Natur VI. Jahrg., Heft 7—11, 1910.* — ***R. Kloster***, *Ueber die Embryotrophe speciell bei Zoarces viviparus Cuv. Festschr. f. Palmén, 1905.* — ***Derselbe***, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Embryotrophe. Anat. Hefte Bd. 33, 1907.* — ***Korschelt und Heider***, *Lehrbuch der vergleichenden Embryologie. Jena 1893 bis 1902. Hier auch speziellere Literatur.* — ***F. Legge***, *Sulla disposizione degli annessi fetali nel Gongylus ocellatus. Bull. Accad. Med. Roma Bd. 23, 1897.* — ***L. Loeb***, *Beiträge zur Analyse des Gewebswachstums III. Die Erzeugung von Deciduen in dem Uterus des Kaninchens. Arch. f. Entwickelungsmech. Bd. 27, 1909.* — ***H. Ludwig***, *Brutpflege bei Echinodermen. Zool. Jahrb. Bd. 7, (Suppl.), 1904.* — ***Derselbe***, *Entwickelungsgeschichte der Asterina gibbosa. Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 37, 1882.* — ***Derselbe***, *Asteriden und Ophiuriden der schwedischen Expedition nach den Magelhaensländern, 1895—1897. Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 82, 1905.* — ***Ludwig und Hermann***, *Echinodermen. In Bronns Klassen und Ordnungen des Tierreiches.* — ***A. Michel***, *Sur la Syllis vivipare et le probléme de la sexualité. Comptes Rendus Ac. Sc. Paris Bd. 147, 1908.* — ***Mingazzini***, *Ricerche sullo svilluppo del Gongylus ocellatus Forsk. Bull. Accad. Sc. Nat. Catania Bd. 55/4, 1898.* — ***J. Nusbaum***, *Ein Fall von Viviparität bei Proteus anguineus. Biol. Ctrbl. Bd. 27, 1907.* — ***E. Philippi***, *Ein neuer, deszendenztheoretisch interessanter Fall von Viviparität bei einem Teleostier. Sitzber. Ges. Nat. Freunde, Berlin 1906.* — ***J. Poljansky***, *Zur Embryologie des Scorpions. Zool. Anz. Bd. 27, 1904.* — ***J. Schtschelkonowzew***, *Beobachtungen über den Bau und Entwickelung der Coelenteraten. Ber. K. Moskauer Gesellsch. v. Liebh. d. Naturw. Bd. 110, 1905.* — ***E. Schultz***, *Prinzipien der rationellen vergleichenden Embryologie. Leipzig 1910.* — ***R. Semon***, *Die Embryonalhüllen der Monotremen und Marupialier. Zool. Forsch. in Australien Bd. 2, Lief. I, 1894.* — ***J. Spengel***, *Lebendig gebärende Frösche. Zool. Anz. Bd. 29, 1905.* — ***G. Tornier***, *Pseudophryna vivipara n. sp. Ein lebendig gebärender Frosch. Sitzber. Acad. Berlin 1905.* — ***Weinland***, *Ueber den Beutelfrosch. Arch. f. Anat. u. Physiol. 1854.* — ***R. Wiedersheim***, *Brutpflege bei niederen Wirbeltieren. Biol. Centralbl. Bd. 20, 1900.* — ***Derselbe***, *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere. Jena 1909. Hier auch weitere Literatur, besonders über Wirbeltiere.* — ***L. Will***, *Entwicklung der viviparen Aphiden. Zool. Jahrb. (Morph.) Bd. 3, 1888.*

W. Harms.

Bryozoa.

1. Anatomie und Physiologie: a) Entoprocten: α) Kelch. β) Stiel und Stolonen. b) Ectoprocten: α) Gymnolaemen. β) Phylactolaemen. 2. Entwickelungsgeschichte: a) Geschlechtliche Fortpflanzung: α) Bau der Larven. β) Metamorphose der Larven. γ) Embryogenese. δ) Verwandtschaftsbeziehungen der verschiedenen Bryozoen. b) Ungeschlechtliche Fortpflanzung: α) Knospung. β) Stockbildung. γ) Stolonen- und Dauerknospen. abweichende Vermehrungsformen. δ) Degeneration und Regeneration. 3. Systematik. 4. Biologie. 5. Geographische Verbreitung.

Die B r y o z o a[1]) oder M o o s t i e r c h e n sind kleine, nur millimetergroße Bewohner des Süßwassers und des Meeres. Sie sind fast stets koloniebildend und auf ihrer Unterlage festgewachsen. Sie besitzen alle einen hufeisenförmig gekrümmten Darm, so daß Mund und After nahe beieinander liegen, ein Gehirn zwischen Mund und After, sowie einen Kranz von Tentakeln um den Mund herum.

Man teilt sie in zwei Untergruppen ein, die von den eben genannten Merkmalen ab

[1]) *βρύον* Moos, *ζῶον* Tier.

gesehen sehr wenig miteinander gemein haben und auch äußerlich einander recht unähnlich sind.

Die Entoprocten[1]) besitzen keine Leibeshöhle, ihr After liegt innerhalb des den Mund umgebenden Tentakelkranzes; sie sitzen ferner auf Stielen, wie die Hydroidpolypen, mit denen man sie leicht verwechseln kann, und sind nicht immer koloniebildend.

Die Ectoprocten dagegen haben eine geräumige Leibeshöhle, einen außerhalb des Tentakelkranzes liegenden After; sie sind ungestielt und stets koloniebildend.

1. Anatomie und Physiologie. 1a) Entoprocta. Bei den Entoprocten (Fig. 1)

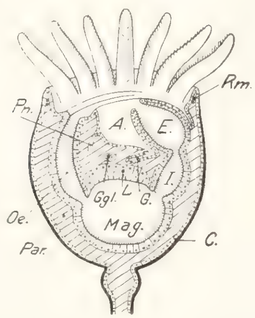


Fig. 1. Schema einer entoprocten Bryozoe. Kelch halbiert. Nach Ehlers. A Atrium; C Cuticula; E Enddarm; G Geschlechtsöffnung; Ggl Ganglion; I Intestinum; L Leberregion des Magens; Par. Parenchym; Oe Oesophagus; Pn Protonephridien; Rm Ringmuskel.

hat das Einzeltier etwa die Gestalt eines Weinglases, und man kann an ihm, wie an einem solchen, Kelch und Stiel unterscheiden. Die Oberseite des Kelches, das sogenannte Atrium, ist quer abgestutzt und in der Mitte tief eingesenkt. Es ist umstellt von einem Kranze von 12—20 Tentakeln, die ein wenig unterhalb des freien Kelchrandes auf dessen Innenseite entspringen. In der Medianebene des Atriums liegen vier Oeffnungen: der breite quergestellte Mund, der stets unpaare Exkretionsporus, der Genitalporus und endlich der After, der auf einer stark vorragenden kegelförmigen Papille sitzt. Der Lage von Mund und After entsprechend kann man am Kelch eine Oral- und Analseite unterscheiden. Der aufrechte Stiel, auch Kelchträger genannt, ist bei den einzellebenden Formen (Fig. 2) kurz und endigt mit einer muskulösen Saugscheibe, bei den koloniebildenden (s. Fig. 22) ist er meistens lang und setzt sich nach unten in ein auf dem Substrat kriechendes Fußstück fort, das mit dem Fußstück benachbarter Kelchträger meist durch ein ebenfalls kriechendes, zylindrisches sogenanntes Schaltglied verbunden ist. Die kriechenden Teile der Kolonie nennt man Stolonen.

a) Der Kelch. Das überall einschichtige Körperepithel scheidet auf der ganzen Oberfläche mit Ausnahme der Tentakeln und des Atriums eine chitinartige Cuticula (C Fig. 1) aus. Bewimpert ist die nach innen gekehrte Seite der Tentakeln sowie die sogenannte Atrialrinne, die von beiden Ecken des Mundes parallel zum Kelchrand afterwärts zieht. Ein wenig unterhalb des freien Kelchrandes findet sich ein Kranz drüsiger Zellen, die einzellebenden Formen besitzen außerdem eine Kittdrüse am Grunde ihres Saugnapfes.

Eine Leibeshöhle fehlt. Der gesamte zwischen dem äußeren Körperepithel und dem der inneren Organe gelegene Raum sowie das Innere der Tentakeln wird von einem Parenchym (Par) ausgefüllt, dessen teils sternförmig verästelte, teils spindelförmige Zellen in einer strukturlosen Intercellularsubstanz eingebettet sind.

a b

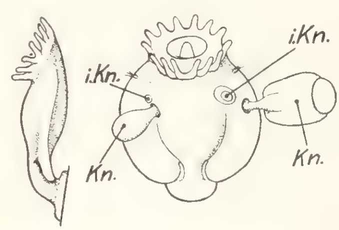


Fig. 2. Loxosoma annelidicola. Nach Prouho. a) von der Seite, b) von vorn mit zwei äußeren Knospen (Kn) und zwei inneren (i Kn).

Der Darm ist hufeisenförmig gekrümmt und wird von der Symmetrieebene des Körpers der Länge nach halbiert. Er gliedert sich in einen langgestreckten Oesophagus (Oe), einen fast kugelförmigen sehr geräumigen Magen (Mag), einen bei manchen Gattungen nur wenig von demselben abgesetzten Mitteldarm (I) und einen eiförmigen Enddarm (E). Anhangsdrüsen irgendwelcher Art fehlen, dagegen ist das Epithel der dem Atrium zugewandten Magenwand sehr drüsig. Diese sogenannte Leberregion (L) des Magens ist bei den meisten Arten unbewimpert, während das Epithel der übrigen Darmabschnitte durchweg Wimpern trägt.

Die Exkretionsorgane (Pn) sind typische Protonephridien, wie man sie auch sonst bei Formen ohne Leibeshöhle findet. Der gesamte Apparat besitzt die Form eines umgekehrten Y. Der unpaare Ausführgang ist vertikal gestellt und sehr kurz. Die von ihm abgehenden paarigen Kanäle bestehen aus je 3 oder 4 Zellen. Die kugelig ange-

[1]) ἐντός innen, πρωκτός After.

schwollene Endzelle schließt das Lumen des Ganges gegen das Körperinnere ab; sie trägt eine starke Wimperflamme, die bis zum unpaaren Kanale reicht, während die übrigen Zellen der paarigen Kanäle unbewimpert sind.

Der Geschlechtsapparat der fast stets getrennt geschlechtlichen Tiere (ausgenommen Pedicellina echinata) nimmt bei beiden Geschlechtern die gleiche Lage ein und besitzt übereinstimmende Teile. Vom Genitalporus führt nach abwärts ein unpaares zuweilen äußerst kurzes Rohr (Vagina oder Ductus ejaculatorius), das sich in zwei kurze Kanäle gabelt (Oviduct oder Vas deferens), welche in die kugeligen Keimlager führen. Im männlichen Geschlecht existiert bei manchen Gattungen eine Samenblase an der Vereinigungsstelle der Samenleiter; bei den Weibchen mündet an der entsprechenden Stelle zuweilen ein Drüsenpaket, dessen Sekret die abgelegten Eier in der sogleich zu besprechenden Bruttasche befestigt, oder die Wand der Vagina ist zum Teil mit Drüsen gleicher Art besetzt.

Der Brutraum. Bei reifen Weibchen dient der vertiefte Teil des Atriums, der vom Hinterrand des Mundes, den Atrialrinnen und dem Afterkegel begrenzt wird, als Brutraum, dessen Ausdehnung durch taschenförmige seitlich und nach hinten in die Tiefe dringende Austreibungen vergrößert wird. Zur gleichen Zeit verwandelt sich das diesen Raum ursprünglich auskleidende Plattenepithel in ein drüsiges Zylinderepithel, welches höchstwahrscheinlich Nährstoffe abscheidet.

Das Nervensystem. Das einzige vorhandene Ganglion (Ggl) liegt über dem Magen. Es ist kompakt, quergestellt und besteht aus zwei kugeligen ganglienhaltigen Hälften, die durch eine kurze Fasercommissur verbunden sind. Ueber das periphere Nervensystem liegen bisher nur sehr widerspruchsvolle Angaben vor. Nach Ehlers sind bei Ascopodaria die drei von jeder Hirnhälfte ausstrahlenden Nervenstämme vorwiegend motorischer Natur, da mindestens zwei von ihnen zur Muskulatur des Kelches verlaufen. Harmer dagegen betrachtet das Nervenzentrum von Loxosoma als ein rein sensorisches, indem ein Nervenpaar an die seitenständigen Sinnesorgane (s. Fig. 2b) herantritt, während die übrigen zu den zerstreut stehenden Sinneszellen verlaufen. Den koloniebildenden Formen fehlen, wie es scheint, derartige Sinneszellen.

Muskulatur. Im Kelch treten (bei Ascopodaria) drei Muskelgruppen auf. Der Ringmuskel (RK Fig. 1) umspannt den Kelch dicht unterhalb seines freien Randes außerhalb der Tentakeln. Seine Kontraktion zieht den Kelchrand über den sich aufrollenden Tentakeln zusammen und schließt das Atrium von der Außenwelt ab. Die Seitenwandmuskeln ziehen etwa von der Mitte der Seitenwände schräg nach innen und oben zur Atriumwand empor, wo sie sich in der Nähe des Mundes ansetzen. Ferner verläuft eine Gruppe von Muskelfasern quer von rechts nach links über den Magen hinweg zu den seitlichen Kelchwänden. Bei den Loxosomen (L. annelidicola) tritt noch ein kompliziertes Muskelsystem hinzu, welches den Stiel mit dem Kelch verbindet. Einige Fasern ziehen vom Fuß geradlinig nach oben nach der oralen sowohl als nach der analen Wand des Kelches. Zwei andere Muskelzüge winden sich vom Fuß ausgehend schraubenförmig um den Stiel, teils rechts, teils links herum, so daß sie sich kreuzen, und endigen an der Analwand des Kelches.

β) Der Stiel und die Stolonen. Bei den einzellebenden Formen, den Loxosomen (Fig. 2), ist der Kelch nicht scharf vom Stiel gesondert, sondern geht, allmählich sich verjüngend, in ihn über; bei den koloniebildenden ist er durch eine Einschnürung vom Kelchträger getrennt. Dieser letztere ist entweder in seiner ganzen Ausdehnung muskulös oder in einen nicht muskulösen oberen und einen muskulösen unteren, den Sockel, geschieden (Ascopodaria). Die kriechenden Stolonen sowie die nichtmuskulöse Partie des Trägers besitzen eine zweischichtige Cuticula. Das darunter gelegene Epithel ist flach. Das Parenchym, die sogenannte Marksubstanz, besteht zentralwärts aus langen Röhrenzellen mit fester membranartiger Wand, die an Pflanzenzellen erinnern; weiter außen werden die Markzellen kürzer spindelförmig bis polygonal mit strahligen Ausläufern. Die muskulösen Teile des Trägers zeigen wie der Kelch eine einschichtige, biegsame Cuticula, welche der äußeren Lage der zweischichtigen entspricht. Die langgestreckten Muskelzellen, welche direkt unter dem Epithel liegen, besitzen ähnlich den Nematodenmuskelzellen einen nach innen gerichteten Zellleib (Ascopodaria).

1b) Ectoprocta. Die Ectoprocten lassen sich in zwei Untergruppen einteilen, die nicht nur anatomisch, sondern auch in ihrer Lebensweise scharf getrennt sind, insofern die sogenannten Stelmatopoden oder Gymnolaemen[1]) als fast ausschließliche Meeresbewohner den süßwasserbewohnenden Lophopoden oder Phylactolaemen[2]) gegenüberstehen.

Die ersteren besitzen einen etwas ein-

---

[1]) στέλμα Gürtel, γυμνός unbedeckt, λαῖμα Schlund.

[2]) λόφος Federbusch, φυλάττω ich bewache, bedecke.

facheren Bau und mögen daher zunächst besprochen werden.

α) Gymnolaemen (Fig. 3). Das

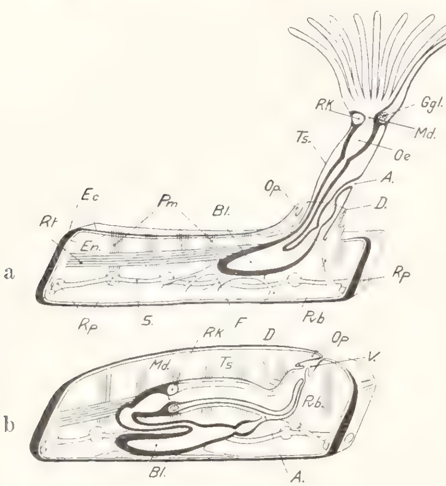


Fig. 3. Schema einer gymnolaemen Bryozoe Membranipora. Nach Nitsche. a) mit ausgestrecktem; b) mit eingezogenem Polypid. A After; Bl Blindsack des Magens; D Diaphragma; Ec Ectocyste; En Endocyste; F Funiculus; Ggl Ganglion; Md Mund; Oe Oesophagus; Op Operculum; Pm Parietalmuskeln; Pvb Parietovaginalbänder; Rk Ringkanal; Rp Rosettenplatten; Rt Retractor des Polypids; S Seitenstränge; Ts Tentakelscheide.

normale Einzeltier, das Zoöcium, kann sehr verschieden aussehen: es ist entweder röhrenförmig, oder es hat die Gestalt eines länglichen Sackes, oder es gleicht einem sechsflächigen Kasten, der meist in liegender Stellung auf seiner Unterlage festgewachsen ist. Bei ausgestreckten Tieren (Fig. 3a) setzt sich die obere Wand dieses Kastens in ihrem vorderen Abschnitt in eine kurze Röhre fort, welche an ihrem Ende die Tentakelkrone und in deren Mitte den Mund trägt und denjenigen Teil der Leibeswand darstellt, der den Vorderdarm sowie einen Teil des Enddarms umgibt, der etwas unterhalb der Tentakelkrone ausmündet (A Fig. 3). Dieser röhrenförmige Abschnitt der Leibeswand kann samt den Tentakeln in den hinteren kastenförmigen Teil derselben eingestülpt werden. In solcher Lage (Fig 3b) umgibt er dann scheidenförmig die Tentakeln und wird daher Tentakelscheide (Ts) genannt. Bei diesem Ein- und Ausstülpungsprozeß wird naturgemäß der gesamte Darm wesentlich verlagert; seine Bewegungen erinnern an die eines Tieres, welches aus seinem Gehäuse bald hervorkriecht, bald sich in dasselbe zurückzieht. Da außerdem der kastenförmige Teil der Leibeswand den einstülpbaren Körperteilen gegenüber in der Entwickelungsgeschichte eine gewisse Selbständigkeit aufweist, so faßte man früher Darm plus Tentakelkrone plus Tentakelscheide als ein selbständiges Wesen, das Polypid, auf, welches in einem anderen, dem kastenförmigen Cystid, eingeschachtelt wäre, das in Wahrheit nur den größten Teil der Leibeswand (minus Tentakelscheide) darstellt. Wiewohl diese Auffassung morphologisch völlig unhaltbar ist, sind Polypid und Cystid auch heute noch beliebte Bezeichnungen, da sie die Beschreibung wesentlich erleichtern.

Am Cystid unterscheidet man die Endocyste (En), d. h. die eigentliche Leibeswand, und die Ectocyste (Ec), das Cuticularskelett, welches von der Endocyste ausgeschieden wird. Die Ectocyste ist entweder membranartig und biegsam, oder sie wird durch Kalkeinlagerungen zu einem starren Skelett. Die Oberseite ist zuweilen von einem doppelten Skelett überzogen, der äußeren stets membranösen Gymnocyste und der inneren Kryptocyste, die von der ersteren durch einen Hohlraum getrennt und stets mehr oder weniger verkalkt ist.

Die Mündung, durch welche das Polypid sich ausstülpt, kann bei den Chilostomen[1]) durch einen beweglichen Deckel, das sogenannte Operculum (Op), verschlossen werden, der den beiden anderen Unterabteilungen der Gymnolaemen, den Ctenostomen und Cyclostomen fehlt (s. Fig. 6 u. System). Die Seitenwände sowie die Vorder- und Hinterwand der Ectocyste sind durchbrochen durch die sogenannten Rosettenplatten (Rp), kreisförmige Verdünnungen der Cuticula, die von einer Anzahl Löcher durchsetzt sind, mittels deren die Weichteile benachbarter Tiere in direkte Verbindung miteinander treten.

Die Endocyste (En) besteht aus einer niedrigen Ectodermschicht, mit wenig deutlichen Zellgrenzen. Eine geschlossene Mesodermlage fehlt, nur einzelne Mesodermzellen liegen der Epithelschicht an. Eine Muskelschicht besitzt die Leibeswand der Seebryozoen nicht, dafür verlaufen die sogenannten Parietalmuskeln (Pm), die aus einer größeren Zahl getrennter Muskelzüge bestehen, von der Oberseite des Cystids nach dem unteren Teil der Seitenwände. Durch ihre Kontraktion wird die Oberfläche des Cystids der Unterfläche genähert, sein Inhalt somit verkleinert und das Polypid hinausgedrückt. So ist es in der Mehrzahl der Fälle. Bei anderen Formen wird derselbe Effekt erreicht durch den sogenannten Wasser- oder Kompensationssack (W) (Fig. 4), der meist dicht hinter

[1]) *χεῖλος* Lippe.

dem Operculum nach außen einmündet und von hier aus bis fast zur Hinterwand des Cystids sich erstreckt. Indem sich die Pa-



Fig. 4. Gymnolaeme Bryzoe mit Wassersack (W). Schema in Anlehnung an Harmer.

rietalmuskeln einerseits an diesen Sack ansetzen, andererseits an das Cystid, vergrößert ihre Kontraktion den Inhalt des Wassersacks. Hierdurch wird aber der Inhalt des eigentlichen Zoöciums verkleinert, so daß das Polypid auch in diesem Falle sich vorstülpt.

Ferner wird das Cystid von verschiedenen Bindegewebssträngen durchzogen. Die sogenannten Seitenstränge (S), zylindrische, solide Gebilde, deren physiologische Bedeutung man noch nicht kennt, verbinden, längs den unteren Seitenkanten hinziehend, die einzelnen Rosettenplatten miteinander. Die Funiculi (F) ziehen vom Darm, dem sie als Aufhängeapparat dienen, nach verschiedenen Punkten der Leibeswand. Manche Formen besitzen nur ein oder zwei strangförmige Funiculi, andere ein ganzes Geflecht anastomosierender Bindegewebszüge, die sich am Darm unter Bildung einer sogenannten Funicularplatte vereinigen.

Das Polypid setzt sich, wie bereits erwähnt, zusammen aus der Tentakelkrone, dem Darmtractus und der Tentakelscheide. Die Tentakeln sämtlicher Seebryozoen stehen in einem Kreise (Fig. 5a). Sie sind hohl, ihr Querschnitt hat meist die Form eines Dreiecks mit nach innen gerichteter Spitze und zeigt zwei Zellschichten, eine Ectodermlage und eine Mesodermschicht, die durch eine Stützmembran getrennt sind. Muskeln

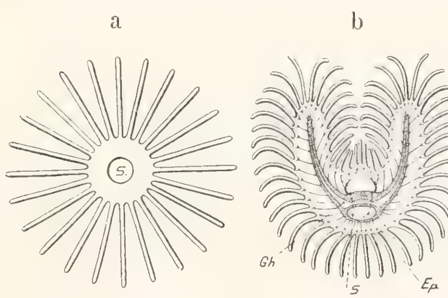


Fig. 5. Tentakelkrone a) einer gymnolaemen; b) einer phylactolämen Bryozoe. Bei letzterer ist das Gehirn eingezeichnet. Schema. In Anlehnung an Braem und Säfftigen.

scheinen im allgemeinen zu fehlen. Die nach innen gekehrten Ectodermzellen, manchmal auch die seitlichen oder auch nur diese sind bewimpert und gehen an der Basis der Tentakeln in das flimmernde Epithel des Oesophagus über. Die Hohlräume der Tentakeln führen nach unten in den sogenannten Ringkanal (Rk Fig. 3), der außen von der Tentakelscheide, innen vom Vorderdarm und unten, nach der Leibeshöhle zu, von einer queren Scheidewand begrenzt wird; gewöhnlich besitzt dieselbe auf der Analseite zwei Oeffnungen, bei manchen Formen scheint sie indessen völlig solid zu sein, so daß also in diesem Fall der Ringkanal mit der übrigen Leibeshöhle nicht kommuniziert. In der dem After zugekehrten Seite des Ringkanals liegt das Gehirn, ein kompakter, querovaler Körper, der, wie bei Paludicella nachgewiesen wurde, mit einem Schlundring den Vorderdarm umgreift.

Die Tentakelscheide (Ts) ist ein äußerst dünnwandiger, membranöser Schlauch, der aus einer Ectodermlage, einer Stützmembran und einem Geflecht von Ring- und Längsmuskeln besteht, zwischen deren Fasern einzelne rautenförmige Mesodermzellen sich einschieben. Wenn das Polypid zurückgezogen ist, wird der von der Tentakelscheide umgrenzte Raum durch ein vorspringendes Diaphragma (D) in zwei Teile geteilt, das vordere Vestibulum (V) und den dahinter gelegenen Raum, in welchem die Tentakeln liegen. Das Diaphragma schützt also die Tentakeln vor äußeren Eingriffen.

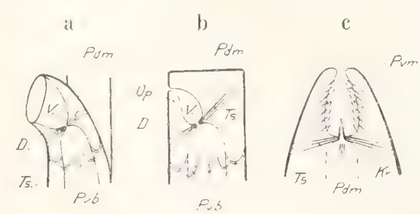


Fig. 6. Vordere Partie des Zoöciums a) einer cyclostomen; b) chilostomen; c) ctenostomen Form in eingezogenem Zustande. D Diaphragma; Kr Kragen; Op Operculum; Pdm Parietodiaphragmamuskeln; Pob Parietovaginalbänder; Pvm Parietovaginalmuskeln; Ts Tentakelscheide;

Ihm sitzt bei den Ctenostomen[1]) (Fig. 6c) eine Membran (Kr.) auf, welche die Tentakelscheide ausgestreckter Tiere kragenartig umgibt, im eingestülpten Zustand dagegen, sich eng zusammenfaltend, einen sehr viel wirksameren Verschluß bildet als das Diaphragma allein. Die Tentakelscheide wird mit der Leibeswand stets durch 8 in einem Kreis angeordnete Muskelgruppen verbunden. Bei den Chilo- und Cyclostomen sind diese

[1]) κτείς Kamm.

Muskeln von einem mesodermalen Epithel überzogen und heißen Parietovaginalbänder (Pvb), bei den Ctenostomen dagegen sind es richtige Parietovaginalmuskeln (Pvm), die aus 8 Streifen zahlreicher in einer Reihe stehender Fasern bestehen. Sie liegen vor dem Diaphragma, in der Höhe des Vestibulums, während die Muskelbänder der beiden erstgenannten Gruppen hinter demselben liegen. Vom Diaphragma zur Leibeswand ziehen ferner die Parietodiaphragmamuskeln, in Zweizahl bei Chilo- und Cyclostomen, vier bei den meisten Ctenostomen.[1])

Am Darm lassen sich drei Abschnitte unterscheiden, welche durch zwei Einschnürungen gegeneinander abgesetzt sind. Der Oesophagus (Oe Fig. 3) ist eiförmig, an ihn schließt sich der U-förmig gebogene Mitteldarm an, welcher in einen lang röhrenförmigen sogenannten Cardiateil, den eigentlichen Magen mit ansehnlichem Blindsack und den Pylorus zerfällt, welcher in den zwiebelförmigen Enddarm mündet. Bei manchen Ctenostomen schiebt sich zwischen Cardia und Magen ein besonderer Kaumagen ein, dessen stark chitinisierte Zellen zahnartig vorspringen. Der Anfangsteil des Oesophagus sowie der Pylorus tragen Wimpern, die übrigen Abschnitte des inneren Darmepithels sind drüsig mit Ausnahme des oben erwähnten Kaumagens. Der gesamte Darm ist umhüllt von einem mesodermalen Peritoneum, das eine in der Region des Oesophagus und des Kaumagens besonders entwickelte Ringmuskulatur besitzt. Peritoneum und inneres Darmepithel sind getrennt durch eine Stützmembran, die mit derjenigen der Tentakeln sowie der Tentakelscheide zusammenhängt. Die Nahrung, welche hauptsächlich aus Diatomeen und Protozoen besteht, wird durch die Cilien der Tentakeln in den Mund gestrudelt. Die Verdauung findet vornehmlich in dem geräumigen Blindsack des Magens statt. Am Oesophagus, z. T. auch am Cardiateil des Magens, setzt sich der paarige Rückziehmuskel des Polypids an, der sich bis zur Hinterwand des Cystids erstreckt.

Die Leibeshöhle wird von einer als Blut dienenden Flüssigkeit erfüllt, in der zahlreiche kugelige, bläschenförmige und amöboide Leukocyten umherschwimmen. Eine eigentliche Zirkulation der Leibeshöhlenflüssigkeit fehlt, indessen wird dieselbe durch das Ein- und Ausstülpen des Polypids häufig bewegt.

Besondere Exkretionsorgane sind bei den marinen Ectoprocten nicht nachgewiesen. Vielfach wurde die Ansicht ausgesprochen, daß die später noch zu besprechende von Zeit zu Zeit auftretende Degeneration des Polypids mit der Aufspeicherung der Exkretstoffe im Körper zusammenhinge, die ja notwendigerweise auftreten müßte, wenn eine Ausscheidung nach außen tatsächlich nicht stattfinden würde. Indessen ist dieser Zusammenhang sehr fraglich, seitdem bei manchen Arten festgestellt wurde, daß die Zellen des Magens und besonders die nach außen gekehrten Ektodermzellen der Tentakeln sich reichlich mit Exkretstoffen beladen, sich abkugeln und loslösen, so daß also auch so eine dauernde Entfernung schädlicher Stoffe stattfindet.

Die Ovarien der hermaphroditischen Tiere entstehen meist an den Funicularsträngen, die Hoden an der Cystidwand. Besondere Ausführgänge der Geschlechtsprodukte fehlen gewöhnlich. Bei manchen Arten dient indessen das sogenannte Intertentakularorgan diesem Zweck, ein flaschenförmiges Gebilde, das innerhalb des Tentakelkranzes analwärts vom Munde über der Mundscheibe sich erhebt und an seinem freien Ende eine Oeffnung trägt, mittels deren der Ringkanal oder die Leibeshöhle mit der Außenwelt kommuniziert. Dieses Organ existiert nur während der Geschlechtsreife.

Nicht sämtliche Einzeltiere eines marinen Bryozoenstocks besitzen die hier geschilderte Form. Vielmehr findet sich bei den meisten Arten ein ausgesprochener Polymorphismus. Derselbe ist besonders entwickelt bei den Chilostomen, nur schwach bei den Cyclostomen, während er den Ctenostomen fehlt. Das Gemeinsame der abweichend gestalteten Individuen liegt darin, daß sie kein Polypid besitzen. Die Caularien, zylindrische Zoöcien ohne Darm und Cystidöffnung, bilden das kriechende Wurzelgeflecht und den Stamm mancher bäumchenförmiger Kolonien. Die Avicularien der Chilostomen (Fig. 7 a b) sind vogelkopfartige Gebilde mit

a b

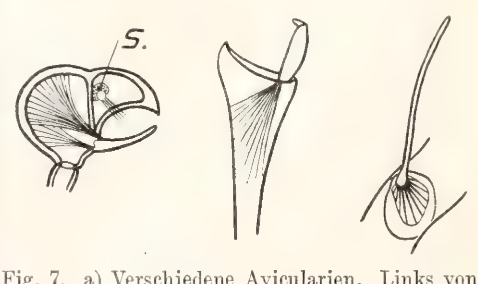


Fig. 7. a) Verschiedene Avicularien. Links von Bugula; rechts von Bicellaria. Aus Delage. S Sinnesorgan. b) Vibracularie von Scrupocellaria. Aus Korschelt und Heider.

[1]) Sehr abweichend ist die Muskelanordnung bei Paludicella: vier Parietovaginalmuskeln, vier Parietovaginalbänder (Kraepelin).

beweglichem Unterkiefer, der als das umgestaltete und vergrößerte Operculum aufzufassen ist, während Kopf und Oberkiefer das Zoöcium repräsentieren. Sie sitzen meist in der Nähe der Cystidöffnungen darmtragender Personen und dienen zur Verteidigung derselben. Bei den V i b r a c u l a r i e n (Fig. 7 c) ist das Operculum in eine lange schwingende Geißel umgebildet, deren Bewegungen wohl ebenfalls den Zweck haben, lästige Besucher des Stocks zu verscheuchen. Sehr verschieden und mannigfaltig ist das Aussehen derjenigen Individuen, welche der Brutpflege dienen. Die stark bauchigen G o n o z o ö c i e n der Cyclostomen beherbergen solche Eier und Larven, welche sie selbst erzeugt haben (Fig. 8 a).

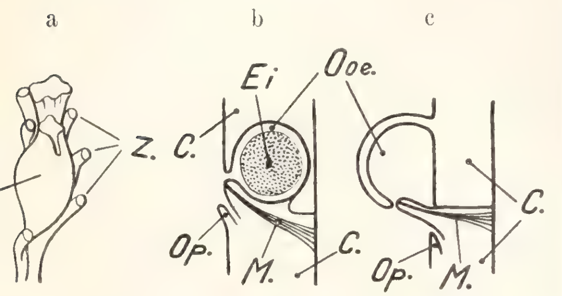


Fig. 8. a) Gonozoöcium von Crisia. Nach H a r m e r. b) Endozoöciales Oöcium von Flustra. c) Hyperstomiales Oöcium von Schizoporella. Beide nach L e v i n s e n.

Die zahlreichen Larven entwickeln sich hier in der Tentakelscheide des im übrigen reduzierten Polypids. Ganz dasselbe gilt auch von der meist in Einzahl vorhandenen Larve der viviparen Ctenostomen, nur daß hier die Gestalt des Muttertiers unverändert bleibt.

Die O ö c i e n der Chilostomen hingegen (Fig. 8b, c) sind lediglich Brutkapseln, in welche auf noch nicht hinreichend bekannte Weise die Eier gelangen, die in dem darunter gelegenen Zoöcium entstehen. Sie bestehen in der Regel aus einer kugeligen Blase, deren dem Zoöcium zugekehrte Oeffnung, solange das Ei sich entwickelt, durch eine vorspringende muskulöse Zunge, das sogenannte O p e r c u l u m des O ö c i u m s, verschlossen wird. Nach vollendeter Entwickelung zieht sich diese Zunge zurück und die Larve entschlüpft nach außen. Das Oöcium kann im Innern des das Ei erzeugenden Individuums liegen (e n d o z o ö c i a l), oder es befindet sich außerhalb desselben oberhalb der Cystidöffnung und wird h y p e r s t o m i a l genannt. Außer diesen beiden verbreitetsten Typen gibt es noch eine ganze Zahl anderer, die hier nicht besprochen werden können.

In ihrer ä u ß e r e n F o r m weisen die Kolonien der ectoprocten Seebryozoen eine außerordentliche Mannigfaltigkeit auf. Sie überziehen entweder krustenbildend ihre Unterlage und bestehen aus mosaikartig aneinandergereihten Normalzoöcien, denen die abweichend geformten in der geschilderten Weise aufsitzen; oder sie erheben sich, nur mit ihrem Wurzelgeflecht befestigt, frei in den Raum. Alsdann sind sie entweder blatt- oder bäumchenförmig, und zwar im ersteren Falle von mosaikartigem Bau ähnlich wie die Krustenkolonien; im zweiten bestehen die Stengel nur aus wenigen Zoöcienreihen oder sind gar einreihig und verzweigen sich in der verschiedensten Weise. Häufig findet man in den basalen Partien darmlose Caularien, während die Zweige von den Normalzoöcien gebildet werden.

β) P h y l a c t o l a e m e n. Die süßwasserbewohnenden P h y l a c t o l a e m e n oder L o p h o p o d e n (Fig. 9) unterschei-

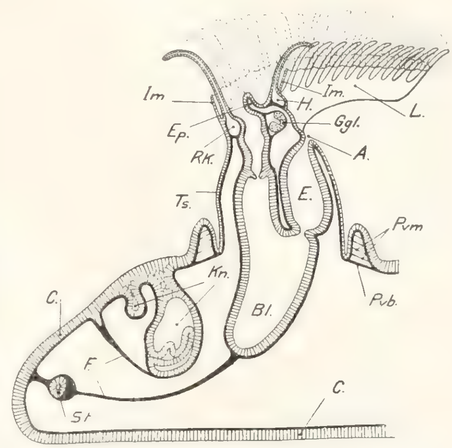


Fig. 9. Schema einer phylactolaemen Bryozoe (C r i s t a t e l l a). Kombiniert nach Zeichnungen von B r a e m und C o r i. A After; Bl Blindsack des Magens; C Cystidwand; E Enddarm; Ep Epistom; F Funiculus; Ggl Ganglion H sogenannte Harnblase; Im Intertentakularmembran; Kn Knospen; L Lophophor; Pvm Parietovaginalmuskeln; Pvb Parietovaginalbänder; Rk Ringkanal; St Statoblast; Ts Tentakelscheide.

den sich von den soeben geschilderten Gymnolaemen im wesentlichen in drei Punkten: durch den Aufbau der Kolonie, durch die abweichende Gestalt der Tentakelkrone und schließlich durch das Vorhandensein des sogenannten Epistoms.

B a u d e s C y s t i d s. Während die Kolonie bei den Gymnolaemen eigentlich nichts anderes darstellt, als eine Summe aneinandergereihter selbständiger Zoöcien, ist sie bei den Phylactolaemen zu einem recht einheitlichen Gebilde geworden auf

Kosten der Selbständigkeit der einzelnen Individuen. Dieselben besitzen nämlich kein allseitig geschlossenes Cystid, vielmehr hängen sämtliche Polypide in einer gemeinsamen Leibeshöhle, die nur durch vielfach durchbrochene bindegewebige Querwände, die sogenannten Septen, in einzelne Abschnitte unterteilt ist. Diese Septen entsprechen denjenigen Teilen der Cystidwand, welche bei den Gymnolaemen die einzelnen Individuen gegeneinander abgrenzen.

Die Cystidwand besitzt im Gegensatz zu derjenigen der marinen Formen eine geschlossene Mesodermlage, deren Zellen zum Teil Flimmern tragen und die vom Ectoderm durch eine Stützmembran getrennt ist. Dieser letzteren liegt eine besondere Tunica muscularis an: Bei Plumatella findet sich eine äußere Ring- und eine innere Längsmuskelschicht, beide aus zahlreichen häufig untereinander anastomosierenden Fasern bestehend, die ein dichtes Netzwerk bilden. Cristatella besitzt, auf die Kolonie bezogen, eine äußere Längs- und eine innere Ringmuskelschicht. Die Mesodermstränge, welche das Cystid der marinen Formen durchziehen, sind bei den Phylactolaemen auf einen einzigen strangförmigen Funiculus (F Fig. 9) reduziert, welcher vom Ende des Magenblindsacks nach der Leibeswand zieht. Die Ectocyste ist niemals verkalkt, sondern chitinös (Plumatella) oder gallertig (Pectinatella) oder sie fehlt gänzlich (Cristatella). Von der Gallerte von Pectinatella liegt eine genauere chemische Analyse vor: sie enthält nur 0,3 % Trockensubstanz, die ihrerseits aus 8 % anorganischen Stoffen, 24 % in HCl löslichen organischen, 56 % Albuminaten und 12 % Chitin besteht.

Bau des Polypids. Der Name Phylactolaemen (s. S. 217) bezieht sich auf das sogenannte Epistom (Ep Fig. 9), eine von der Leibeshöhle durchzogene Vorstülpung des analen Mundrandes, welche den Mund überdacht. Der andere Name, Lophopoden, kennzeichnet die eigentümliche Gestalt der Tentakelkrone, des sogenannten Lophophors, welches die Form eines nach der Analseite zu geöffneten Hufeisens besitzt (Fig. 10). Von

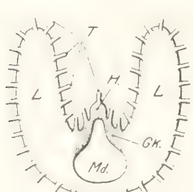


Fig. 10. Hohlräume der Tentalkrone von Cristatella von oben betrachtet. Schema Z. T. nach Schulz. Gk Gabelkanal; H. Harnblase; L Lophophorenhöhle; Md Mund; T Tentakel.

der kreisförmigen Anordnung der Tentakeln der Gymnolaemen ist diese Form leicht ableitbar, wenn man sich vorstellt, daß die seitlichen Partien des Ringkanals zu den Hörnern des Lophophors auswuchsen. Gleichzeitig wurde der anale Teil des Ringkanals gezwungen, das sich vorwölbende Epistom bogenförmig zu umgreifen und wurde so zum sogenannten Gabelkanal (Fig. 10 GK). Derselbe funktioniert — wenigstens bei Cristatella — gleichzeitig als Niere. Er ist bei allen Formen stark bewimpert; während aber bei den übrigen Gattungen die Wimpern nach der Leibeshöhle zu schlagen, bewegt ihr Spiel bei Cristatella den Flüssigkeitsstrom nach dem medianen unpaaren Abschnitt hin, der bei dieser Form blasenförmig erweitert ist. Diese Blase soll nach Cori eine Oeffnung nach außen besitzen, indessen wird dies neuerdings wieder bestritten.

Das Gehirn (s. Fig. 5) liegt wie bei den Gymnolaemen der analen Seite des Vorderdarms dicht an. Es ist quergestellt, hohl und sendet zwei ebenfalls hohle Ausläufer in die beiden Hörner des Lophophors. Ein oralwärts sehr schmal werdender Schlundring umzieht den Vorderdarm. Nach den Tentakeln gehen sehr zahlreiche Nerven ab, von denen die meisten dem Gehirn oder seinen Hörnern mit je zwei Wurzeln entspringen, an deren Vereinigungsstelle eine Ganglienzelle liegt. Von hier aus zieht ein Radiärnerv fast bis zur Basis der Tentakeln, bis zu einem kleinen intertentakulär gelegenen Ganglion. Von diesem gehen zwei Nerven in die beiden benachbarten Tentakeln. Auf der Analseite müssen die Nerven, um zu den Analtentakeln zu gelangen, das Epistom umgehen, dessen Höhlung zwischen ihnen und dem Gehirn sich einschiebt. Hierdurch kommt es zur Bildung eines zweiten Nervenringes, von dem es freilich zweifelhaft ist, ob er wirklich geschlossen ist. Nach hinten ziehen etliche wenig bekannte Nerven zur Leibeswand, zum Enddarm und vielleicht auch zum Oesophagus. Das Gehirn liegt etwa in der Höhe der Scheidewand, welche, die dem Ringkanal der Gymnolaemen entsprechende Lophophorenhöhle von der Leibeshöhle trennt. Solide ist diese Scheidewand nur auf der Oralseite, seitlich ist sie durchbrochen zum Durchtritt der Rückziehmuskeln, welche am Vorderdarm sich ansetzenanalwärts ist sie lediglich durch zwei Bänder angedeutet, welche das Gehirn mit der Leibeswand verbinden.

Die Tentakeln, welche im wesentlichen denjenigen der Gymnolaemen gleichen, jedoch eine deutlich wahrnehmbare Längsmuskulatur aufweisen, werden an ihrer Basis von der sogenannten Intertentakularmembran (Im) umzogen, welche im Bogen je zwei benachbarte Tentakeln verbindet und aus einer zweifachen Ectodermlage besteht. Bei Cristatella verwachsen die einander zugekehrten Seitenflächen der einzelnen Bögen, so daß eine kontinuierliche, die ganze Ten-

takelkrone umziehende Membran entsteht, die Quersepten zu den Tentakeln sendet.

Die Tentakelscheide (Ts) zeigt deutlicher als bei den Gymnolaemen einen zweischichtigen Bau: Ectoderm und Mesoderm getrennt durch eine Stützmembran. Sie besitzt Längsmuskulatur, zu der im sogenannten Randwulst, einer Ringfalte an der Grenze zwischen Tentakelscheide und Cystidwand, Ringmuskeln hinzutreten. Mit der Cystidwand wird die Tentakelscheide verbunden durch die Parietovaginalmuskeln (Pvm), die ähnlich wie bei den Ctenostomen in zahlreiche einzelne Muskelfasern aufgelöst sind, sowie durch meist 12 Parietovaginalbänder (Pvb) von ganz dem gleichen Bau wie die der Gymnolaemen. Letztere verhindern das völlige Ausstülpen der Scheide auch im Zustande der größten Devagination des Polypids.

Der Darm besitzt im wesentlichen die gleichen Teile wie der der marinen Formen, nur ist der Cardiateil meist weniger lang und der Blindsack (Bl) nicht ganz so mächtig entwickelt.

Der Rückziehmuskel ist in drei Paare unterteilt: Das erste setzt sich am Grunde des Lophophors an, das zweite sendet seine Fasern hauptsächlich zum Oesophagus, das dritte zum Cardiateil des Mitteldarms. Alle drei ziehen einander parallel nach hinten bis zu den Seitenwänden oder dem Grunde des Cystids.

Von den Geschlechtsprodukten der stets zwitterigen Kolonien entstehen die Eier an der Cystidwand, die Samenfäden zumeist am Funiculus, bei Cristatella an den Septen.

Der Polymorphismus ist bei den Phylactolaemen nur sehr wenig entwickelt. Die einzigen abweichend gestalteten Individuen, welche sich finden, sind die sogenannten Oöcien, Knospen, welche auf dem Stadium des zweischichtigen Sackes (s. unten) stehen bleiben und als Brutbehälter dienen (s. Fig. 14 a).

Was endlich die äußere Form der Kolonien anlangt, so kann man hirschgeweihartige und gallertige Formen unterscheiden. Die ersteren sind mannigfach verzweigt (s. Fig. 17 und 25), die letzteren unverzweigt, sackförmig oder klumpig, meist mit abgeflachter Sohle.

2. Entwickelungsgeschichte. 2a) Geschlechtliche Fortpflanzung. Die Anatomie lehrt, daß die Entoprocten und die Ectoprocten so wenig miteinander gemeinsam haben, daß es, von dieser Seite allein betrachtet, keineswegs berechtigt erscheint, beide Abteilungen unter einem Namen zu vereinigen. Tatsächlich werden sie denn auch von manchen Forschern völlig getrennt. Indessen bekommt die Sache sofort ein anderes Gesicht, sobald man die Entwickelungsgeschichte betrachtet. Hier zeigt es sich nämlich, daß eine ganz auffallende Aehnlichkeit besteht zwischen den Larven der Entoprocten und denen der Gymnolaemen, die als Konvergenzerscheinung aufzufassen nur schwer möglich ist. Es liegt hier also einer jener Fälle vor, in denen die vergleichende Anatomie und die Entwickelungsgeschichte einander widersprechen und es dem Gefühl des Einzelnen überlassen bleibt, auf welche von beiden er größeres Gewicht legen will.

α) Bau der Larven. Es erscheint in diesem Zusammenhange ratsam, zunächst den Bau der ausgebildeten Larven zu betrachten, die in beiden Abteilungen eine Trochophora darstellt, ähnlich der, die sich bei den Würmern (Polychaeten) findet. Eine solche Wurmlarve besitzt einen etwa kugelförmigen Körper, der im Aequator von einem Wimperkranze umzogen wird. Dicht unterhalb desselben liegt der Mund, am unteren Pole der Kugel der After, am oberen ein Sinnesorgan, die sogenannte Scheitelplatte. Die Halbkugel oberhalb des Wimperkranzes wird Scheitelfeld, die untere Gegenfeld genannt.

Alle diese für die Wurmlarven charakteristischen Teile findet man bei den Larven der Bryozoen wieder. Nur ist bei diesen das Gegenfeld mehr oder weniger reduziert und in das Scheitelfeld eingestülpt, welches derart für sich allein fast den ganzen Körper bildet (Fig. 11).

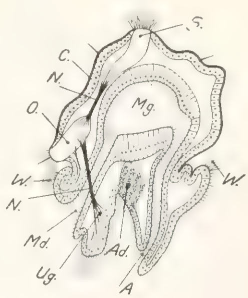


Fig. 11. Larve von Pedicellina echinata. Medianschnitt. Nach Czwiklitzer. A After; Ad Atrialdrüsen; C Cuticula; Md Mund; Mg Magen; N Nerv; O Oralorgan; S Scheitelorgan; Ug Unterschlundganglion; W Wimperring.

Die Entoproctenlarve (Pedicellina) weicht weniger von dem Urbild der Trochophora ab als diejenige der Gymnolaemen. Charakteristisch für sie ist, daß das von einer starken Cuticula (C) bedeckte Scheitelfeld dicht über dem Wimperkranze durch zwei Ringfalten eingeschnürt wird, von denen die untere den ganzen Körper umgreift, während die obere von der Analseite gegen den Oesophagus hin verstreicht, ferner, daß das Gegenfeld, welches dem Atrium des erwachsenen Tieres entspricht, durch die tief einschneidende Atrialfalte in zwei kegelförmige Gebilde, die Lippe und den Anal-

kegel, zerlegt wird. Der Darmkanal zeigt Gliederung und Form fast völlig wie beim erwachsenen Tier. Das Nervensystem besteht aus drei Ganglien, der Scheitelplatte (S), dem Oralorgan (O), das oberhalb des Wimperkranzes gelegen ist, und dem Unterschlundganglion (Ug). Das Oralorgan ist mit den beiden anderen Ganglien durch Kommissuren (N Fig. 11) verbunden. Unter den Muskeln sind die stärksten die sogenannten Retraktoren des Gegenfeldes, die paarig angeordnet von der Leibeswand in der Nähe der Scheitelplatte nach der Wand des Atriums ziehen. Ferner verläuft ein Muskelstrang vom Oralorgan zur Scheitelplatte, dessen Kontraktion die Zurückziehung dieser beiden Organe bewirkt. Von Wichtigkeit ist schließlich noch, daß das Ectoderm der Atrialfalte zum größten Teile in die stark entwickelten Atrialdrüsen (Ad) umgewandelt ist.

Die Gymnolaemenlarven haben in ihrer großen Mehrzahl keinen Darm, indessen ist dies selbstverständlich kein ursprünglicher Zustand. Zum Vergleich mit Pedicellina wird besser der sicherlich ursprüngliche Cyphonautes gewählt, die Larve der Gattungen Membranipora, Flustrella u. a., die einen wohlausgebildeten Darm besitzt (Fig. 12).

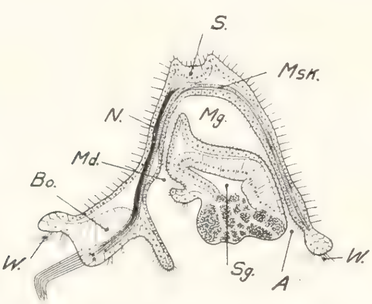


Fig. 12. Larve von Membranipora (Cyphonautes). ; Medianer Schnitt, nach Kuppelwieser. A After; Bo birnförmiges Organ; Md Mund; Mg Magen; Msk Muskel; N Nerv; S Scheitelplatte; Sg Saugnapf; W Wimperkranz.

Aeußerlich ist der Cyphonautes freilich der Pedicellinalarve sehr unähnlich. Er hat die Form einer zusammengedrückten Glocke, deren beide Breitseiten von zwei dreieckigen Schalen (in Fig. 12 weggelassen) bedeckt sind, zwischen welche das Tier sich gänzlich zurückziehen kann. Am Scheitel sind die Schalen halbrund ausgeschnitten, um der Scheitelplatte den Durchtritt zu ermöglichen, an den Seiten berühren sie sich fast, unten weichen sie weiter auseinander. Das Gegenfeld ist völlig in das Scheitelfeld eingestülpt, derart, daß der Wimperkranz (W), die sogenannte Corona, die untere Begrenzung des Körpers bildet und ein tiefes Atrium entsteht, in welches Mund und After münden. Der Wimperkranz ist in seiner mittleren Partie stark reduziert, sendet aber im ersten und zweiten Drittel der Glockenöffnung zwei Wimperwülste nach innen, welche das Atrium in drei Abschnitte gliedern. Von diesen führt der mittlere in den Mund, der vordere zum sogenannten birnförmigen Organ (Bo), der hintere umschließt den After und den sogenannten Saugnapf (Sg). Dieser letztere, der bei der späteren Festsetzung der Larve eine wichtige Rolle spielt, ist eine einschichtige Blase, deren äußere Hälfte bei der erwachsenen Larve sich völlig in eine drüsige Masse verwandelt. Seiner ganzen Lage und seinem Drüsenreichtum nach läßt sich der Saugnapf unschwer mit den Atrialdrüsen der Entoproctenlarve vergleichen. Ebenso leicht erkennt man im birnförmigen Organ, welches lediglich eine Modifikation der Atriumwand darstellt und an seiner Spitze einen starken Wimperschopf trägt, das Oralorgan der Pedicellina wieder. Man darf freilich nicht verschweigen, daß die Lage beider nicht ganz übereinstimmt, indem bei den Ectoprocten das Organ unterhalb des Wimperkranzes, (im Gegenfeld) liegt, bei den Entoprocten dagegen oberhalb. Von Nerven ist nicht viel bekannt, indessen zieht auch hier ein paariger Hauptstrang vom Scheitelorgan zum birnförmigen Organ. Sehr stark ist die Muskulatur entwickelt. Zwei Schalenschließer finden sich, ferner ein großer Dorsalmuskel, welcher vom birnförmigen Organ zum Scheitelorgan und von diesem bis zum After zieht, schließlich drei Paare seitlicher Muskelgruppen, die von einem Punkte der Schale aus nach der vorderen und hinteren Partie der Corona und zum Saugnapf verlaufen.

Die sehr zahlreichen darmlosen Gymnolaemenlarven sind äußerlich sehr verschieden gestaltet. Alle stimmen aber in dem Besitz der drei charakteristischen Organe, der Scheitelplatte, dem birnförmigen Organ und dem Saugnapf überein; und da andererseits diese drei Organe wohl sicherlich der Scheitelplatte, dem Oralorgan und den Atrialdrüsen der Entoprocten entsprechen, so kann behauptet werden, daß sämtliche Bryozoenlarven trotz großer äußerer Verschiedenheit einen im wesentlichen übereinstimmenden Bau besitzen.

β) Metamorphose der Larven. Sehr auffallend ist ferner, daß die Festsetzung der zunächst freischwimmenden Larven in beiden Abteilungen, Gymnolaemen und Entoprocten in der gleichen Weise erfolgt, nämlich nicht, wie man nach dem Bau des erwachsenen Tieres vielleicht erwarten könnte, mit der Scheitelplatte, sondern mit der Ventralfläche. Die Umwandlung in den

jungen Stock geschieht freilich in verschiedener Weise.

Bei den Entoprocten wird der Kontakt mit dem Substrat durch den Wimperkranz hergestellt, das Gegenfeld also stark eingezogen (Fig. 13). Die Metamorphose wird dadurch eingeleitet, daß die Ränder des Atriums nach innen aufeinander zuwachsen bis zur Vereinigung in der Mitte. Derart entsteht eine solide Fußscheibe (F), welche das Atrium und folglich auch Mund und After völlig von der Außenwelt abschneidet. Hierauf bemerkt man, daß der gesamte Komplex der inneren Organe um eine zur Symmetrieebene senkrechte Achse sich

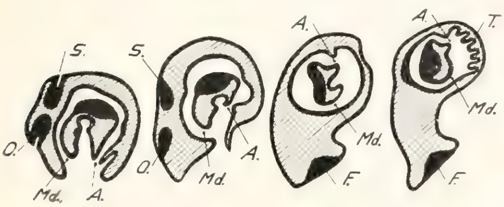


Fig. 13. Metamorphose der Pedicellinalarve. Nach Barrois. Links Larve kurz nach der Festsetzung; rechts junge Pedicellina. A After; F Fußscheibe; Md Mund; O Oralorgan; S Scheitelorgan; T Tentakelanlage.

zu drehen beginnt, so lange, bis der After etwa die oberste Lage erreicht hat. Der Durchbruch der Wand, welche das Atrium nach außen abgrenzt, das Vorwachsen der Tentakeln und die Verlängerung der Fußplatte zum Stiel vollendet die Gestalt des ersten Individuums der Kolonie. Da die Lage der inneren Organe zueinander bei diesen Vorgängen keine Aenderung erfährt, so ergibt sich unmittelbar, daß bei den Entoprocten das Atrium des fertigen Tieres den Bauch darstellt, genau wie bei der Larve, während der Stiel auf dem Rücken sitzt. Das Ganglion der Entoprocten ist somit ein Unterschlundganglion.

Die Metamorphose des Cyphonautes wird dadurch eingeleitet, daß die Larve mittels Cilienschlages mit dem birnförmigen Organ voran, welches als Tastorgan dient, auf der Unterlage umherkriecht. Auf einer ihr zusagenden Stelle heftet sie sich mit Hilfe des Sekrets mit dem Saugnapfe fest, dessen innere, nicht drüsige Hälfte sich völlig flach dem Substrat anschmiegt, und jetzt Adhäsivplatte genannt wird. Hierauf erfolgt eine allmähliche, aber äußerst starke Kontraktion sämtlicher Muskeln. Besonders diejenigen, welche von der Adhäsivplatte zur Schale ziehen, sind tätig: sie ziehen die Schalen herab mit dem Erfolg, daß die Schließmuskeln zerreißen, die Schalen auseinanderweichen, und der Organismus am Ende des Prozesses ebenso stark dorsoventral abgeplattet erscheint, als er es vorher seitlich war. Gleichzeitig breitet sich die Adhäsivplatte immer weiter flächenförmig auf der Unterlage aus bis zu den Schalenrändern, wo sie mit dem Ectoderm des Scheitelfeldes verwächst. Nunmehr erfolgt ein völliger Zerfall aller im Innern gelegenen Gewebe und Organe: übrig bleibt nur die Scheitelplatte, die sich tief einsenkt und die Anlage des ersten Polypids der jungen Kolonie liefert. Die Weiterentwickelung dieser Anlage wird später näher verfolgt werden. Durch die völlige Zerstörung des Larvenkörpers wird es zur Unmöglichkeit, die Organisation der jungen Bryozoe mit der des Cyphonautes in exakter Weise zu vergleichen. Wir wissen also nicht, ob bei den Gymnolaemen und bei den Ectoprocten überhaupt die kurze Mund-Afterlinie die Mittellinie des Bauches oder des Rückens ist. Interessant ist die Tatsache, daß in den meisten Fällen das aus der Larve der Gymnolaemen hervorgegangene Primärzoöcium, die sogenannte Ancestrula, eine von den späteren Zoöcien abweichende Gestalt besitzt. In der Mehrzahl der beobachteten Fälle zeigt sie die Form des ziemlich ursprünglichen Membraniporazoöciums. Die Ancestrula ist daher wohl sicherlich, wie auch der Name andeutet, als ein Hinweis auf ursprünglicher gestaltete Vorfahren aufzufassen.

γ) Embryogenese. Die Entstehung der Larve aus dem Ei sei hier wenigstens in den hauptsächlichsten Zügen nachgetragen. Bei den Entoprocten findet die Befruchtung bereits im Ovarium statt durch Samenfäden, die durch die Vagina eindringen. Die befruchteten Eier gelangen in das zum Brutraum umgewandelte Atrium, an dessen Grunde sie mittels eines Sekrets der Vagina befestigt werden (s. Abschn. 1 Anatomie). Hier machen sie die gesamte Entwickelung bis zur fertigen Larve durch. Die Furchung ist total und inäqual und liefert eine Blastula, deren vegetative Hälfte aus größeren, dotterreicheren Zellen besteht. Indem diese sich gegen die animale Hälfte einstülpt, entsteht eine typische Invaginationsgastrula. Der Blastoporus schließt sich, und das Entoderm, welches die Anlage des Mitteldarms darstellt, schnürt sich zu einem Bläschen ab. Am hinteren Ende des spaltförmigen Blastoporus liegen zwei Urmesodermzellen, die nach vollendeter Gastrulation sehr bald vom Ectoderm überwachsen werden: sie liefern das gesamte Parenchym, Muskeln, Geschlechtsorgane usw. Nunmehr flacht sich die Ventralseite (wo vorher der Blastoporus lag) zu einer Scheibe ab, die sich später in der Mitte vertieft und das Atrium bildet. In der vorderen Hälfte dieser Scheibe entsteht eine ectodermale Einstülpung, die Anlage des Oesophagus, in der hinteren, etwas

später, eine ähnliche, die Anlage des Enddarms. Beide wachsen dem Mitteldarm entgegen und vereinigen sich mit ihm. Die Scheitelplatte bildet sich durch eine Verdickung des Ectoderms, das Oralorgan durch eine Einstülpung desselben, das Unterschlundganglion entsteht durch eine Wucherung des Atriumepithels.

Bei den Gymnolaemen dürfte meistenteils eine Selbstbefruchtung stattfinden. Die Eier entwickeln sich häufig in der Leibeshöhle oder auch in der Tentakelscheide, und die Larven gelangen nach außen durch die Mundöffnung des während der Geschlechtsreife absterbenden Polypids; oder die Eier werden auf eine noch nicht genügend bekannte Weise in die früher besprochenen Oöcien übergeführt, wo sie bis zum Larvenstadium bleiben. Bei wiederum anderen Arten findet die Entwickelung im freien Meerwasser statt, nachdem das Ei durch die Geschlechtsöffnung (Intertentakularorgan) nach außen entleert wurde.

Die Furchung ist total und annähernd äqual, die resultierende Blastula hat häufig die Form einer bikonvexen Linse (Bugula). In die Furchungshöhle wandern vom vegetativen Pol her vier Entodermzellen ein, deren Abkömmlinge sehr bald durch reichliche Vermehrung das ganze Blastocoel ausfüllen. Sie bilden das sogenannte Füllgewebe, welches zum Teil das Mesoderm des späteren Primärzoöciums liefert, zum Teil dem sich entwickelnden Tier als Nahrungsmasse dient. Eine Sonderung in Entoderm und Mesoderm fällt gewöhnlich fort, da die meisten Larven der Gymnolaemen, wie schon erwähnt, keinen Darm besitzen. Bei den anderen entsteht der Mitteldarm in Form eines Spaltraumes inmitten der zunächst massiven Entodermanlage, mit dem, ganz wie bei den Entoprocten, die ectodermale Vorder- und Enddarmanlage sehr bald in Verbindung treten. Die weiteren Veränderungen betreffen das Ectoderm. Eine tiefe Einstülpung zwischen Mund und After, die sich zu einer Blase abschnürt, liefert den Saugnapf, eine vor dem Mund gelegene das birnförmige Organ, die Scheitelplatte entsteht wie bei Pedicellina als eine Verdickung des Ectoderms.

Die Verhältnisse bei den Phylactolaemen sind insofern abweichend, als sie eine eigentliche Larve nicht besitzen. Ein frei umherschwimmendes Stadium findet sich freilich auch bei ihnen, dasselbe ist jedoch bereits eine richtige kleine Bryozoenkolonie, die einer wesentlichen Metamorphose nicht mehr bedarf. Die reifen Eier der Phylactolaemen gelangen — wie, ist noch nicht recht sichergestellt — in das sogenannte Oöcium, eine Knospe, die stets in unmittelbarer Nähe des Ovariums sich bildet und lediglich die Aufgabe eines Brutraumes hat (s. Abschn. 1 Anatomie). Beim Uebergang vom Ovarium in diesen Behälter findet die Befruchtung statt, die stets eine Selbstbefruchtung ist, d. h. die Individuen einer und derselben Kolonie befruchten sich gegenseitig. Die Furchung ist total und äqual. Eine Furchungshöhle tritt erst beim 24-Zellenstadium auf, vorher sind die Zellen durch das sogenannte Mittelstück verbunden, einen Teil des ursprünglichen Eiplasmas, der sich nicht mitgefurcht hat. Der Embryo hat von dieser Größe ab die Form eines länglichen, zunächst einschichtigen Schlauches. Auf dem 32-Zellenstadium etwa wandern vom oberen, vegetativen Pol her einige Zellen ins Innere, die jedoch bald wieder degenerieren, so daß der Embryo auch weiterhin, bis zum Besitz von etwa 70 Zellen, das Aussehen einer Blastula beibehält. Erst jetzt erfolgt die Anlage des Mesoderms in Form einer Wucherung, die am vegetativen Pol beginnt und von hier aus rasch um sich greift ohne indessen den entgegengesetzten Pol des Embryos zu erreichen. An ihrer untersten Grenze, wo der Embryo also einschichtig wird, treten die Mesodermzellen durch eine Querbrücke miteinander in Verbindung, so daß der Embryo jetzt zwei getrennte Höhlen besitzt, eine vordere Leibeshöhle und ein hinteres Blastocoel. Letzteres wird größtenteils von der immer weiter vorrückenden Leibeshöhle verdrängt, der Rest häufig abgeschnürt. Der nunmehr zweischichtige Embryo verwächst in seinem oberen Drittel in einer Ringzone mit der Wand des Oöciums und gewinnt so eine feste Lage. Die Verwachsungszone wird gewöhnlich Placenta (Pl) genannt (Fig. 14 a). Oberhalb derselben entstehen fast gleichzeitig zwei tiefe Einstülpungen (Po Fig. 14 a), die Anlagen der ersten beiden Polypide, deren Weiterentwickelung an einer späteren Stelle besprochen werden wird. Unterhalb der Placenta entsteht später eine Ringfalte, die sogenannte Duplikatur (D), die unter Zerreißung der Placenta stark nach vorn wächst und endlich den vorderen Pol des Embryos völlig umhüllt. Die in diesem Entwickelungsstadium (Fig. 14 b) nach außen gekehrten Flächen sind sämtlich bewimpert. Mittlerweile sind auch die beiden ersten Polypide so weit gediehen, daß die junge Kolonie imstande ist, sich selbst zu ernähren. Sie verläßt daher das Oöcium, das sich höchstwahrscheinlich direkt nach außen öffnet, und schwimmt umher mit dem unteren Pole voran, mit dem sie sich bald darauf festsetzt. Ist dies geschehen, so erfolgt die Umwandlung in die festsitzende Form durch ein völliges Zurückschlagen der Duplikatur und eine gleichzeitige außerordentliche Dehnung derjenigen Partien, die bisher von ihr umhüllt wurden. Die Larve stülpt sich gewissermaßen um, denn am

Ende des Prozesses befindet sich ihre gesamte bewimperte bisherige Außenfläche im Innern eines Sackes am Grunde des Primärcystids (Fig. 14c).

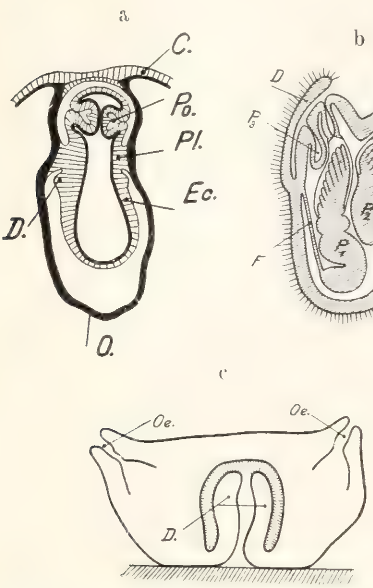


Fig. 14. Drei Entwickelungsstadien von Plumatella. Nach Braem. a) Embryo im Oöcium. Ectoderm schraffiert. Mesoderm schwarz. C Cystidwand der Kolonie; Ec Ectoderm des Embryos; O Oöcium; Pl Placenta; Po Anlagen der beiden ersten Polypide. b) Freischwimmende Larve D Duplikatur; P_1—P_4 Anlagen der vier ersten Polypide. c) Larve nach der Festsetzung mit zurückgeschlagener Duplikatur (D); Oe Cystidöffnungen der beiden ältesten Polypide.

δ) Verwandtschaftsbeziehungen der verschiedenen Bryozoen. Es ist vielleicht hier der Ort, noch einiges über die Verwandtschaftsbeziehungen der Bryozoen zueinander zu sagen. Da bei den Phylactolaemen ein eigentliches Larvenstadium fehlt, ist es unmöglich, aus der Entwickelungsgeschichte etwaige Beziehungen dieser Tiere zu den Entoprocten abzuleiten, so daß man, die äußerst geringe Aehnlichkeit der erwachsenen Tiere hinzugerechnet, leicht dazu kommt, überhaupt jede Verwandtschaft zwischen beiden Gruppen zu leugnen. Nun nehmen aber die Gymnolaemen eine eigentümlich vermittelnde Stellung ein, indem sie in ihrem anatomischen Bau außerordentlich den Phylactolaemen ähneln, im Bau ihrer Larven dagegen den Entoprocten. Hieraus ergeben sich drei Möglichkeiten für die Auffassung der Verwandtschaftsbeziehungen der Bryozoen untereinander.

Man kann erstens die erwähnten Beziehungen der Gymnolaemen zu den beiden anderen Gruppen für hinreichend erklären, alle drei Abteilungen zu einer einheitlichen Tiergruppe zu vereinigen, wie dies der gemeinschaftliche Name Bryozoen ausdrückt.

Zweitens könnte man die Aehnlichkeit der Larven der Entoprocten und Gymnolaemen für eine Konvergenzerscheinung halten und folglich die Entoprocten völlig von den Ectoprocten absondern. Beide Möglichkeiten sind häufig diskutiert worden.

Der dritte Ausweg, der neuerdings von der Hatschekschen Schule versucht wird, ist der, daß man die Phylactolaemen von den beiden anderen Abteilungen abtrennt, die wegen der Gleichheit ihrer Larven zu einer einheitlichen Gruppe vereinigt werden. Alsdann müßte man also die außerordentliche Aehnlichkeit zwischen den beiden Abteilungen der Ectoprocten als eine Konvergenzerscheinung betrachten!!

Diejenigen Forscher, welche keine Verwandtschaft zwischen Ento- und Ectoprocten zugeben, haben mehrfach auf die große Uebereinstimmung hingewiesen, welche zwischen den Phylactolaemen und Phoronis, einem eigentümlichen marinen Wurm, besteht. Nun wissen wir genau, daß bei Phoronis die kurze Mund-Afterlinie die mediane Rückenlinie ist, das Gehirn dieser Tiere somit ein Cerebralganglion. Sind die Phylactolaemen also wirklich mit diesem Wurm verwandt, so müßte man auch bei ihnen die gleichen Verhältnisse annehmen, im direkten Gegensatz zu den Entoprocten, bei denen das Ganglion sicherlich ein Unterschlundganglion ist. Indessen ist die Verwandtschaft der Phylactolaemen mit Phoronis, die also diejenige mit den Entoprocten ausschließen würde, keineswegs bewiesen.

2b) Ungeschlechtliche Fortpflanzung. α) Knospung. Für die Auffassung der Bryozoen als eine einheitliche Tierklasse spricht bis zu einem gewissen Grade der Umstand, daß bei allen drei Abteilungen die Entstehung neuer Individuen am Stock durch Knospung prinzipiell in der gleichen Weise verläuft, wenigstens soweit die Anlage der inneren Organe in Frage kommt (Fig. 15 a b).

Dieselbe beginnt stets durch eine Einstülpung oder Wucherung der beiden Schichten der Leibeswand des Muttertieres, welche zunächst zur Bildung eines Ectodermsäckchens führt, das bei den Ectoprocten von einer kontinuierlichen Mesodermlage, dem sogenannten äußeren Knospenblatt, umkleidet ist, während sich ihm bei den Entoprocten nur regellos zerstreute Mesenchymzellen anlagern. Im unteren Teil dieses Säckchens tritt nunmehr eine Faltenbildung auf, die das Lumen desselben in zwei ungleiche Abschnitte gliedert, die nur an einer Stelle miteinander in Verbindung bleiben. Der

obere, der Leibeswand des Muttertieres zugekehrte, liefert das Atrium, der untere blindsackartige bei den Ectoprocten Enddarm und Magen, bei den Entoprocten dagegen merkwürdigerweise den Anfangsdarm. [1]) Die

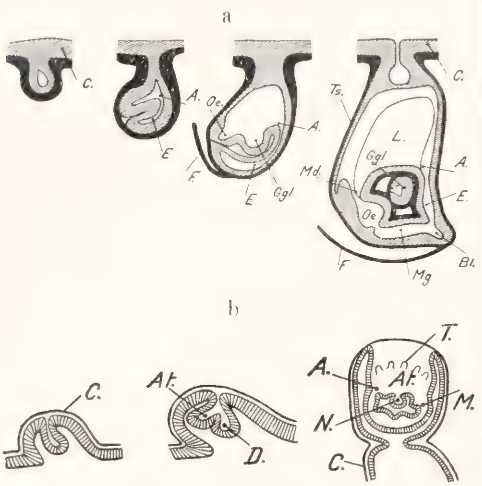


Fig. 15. Entstehung der Polypide durch Knospung a) Bei Ectoprocten. Nach Braem. Ectoderm schraffiert; Mesoderm schwarz. A After; Bl Anlage des Blindsacks; C Cystidwand; E Enddarm; F Funiculus; Ggl Anlage des Ganglions; L Anlage des Lophophors; Md Mund; Mg Magen; Oe Oesophagus; Ts Tentakelscheide. b) Bei Entoprocten. Nach Seeliger, etwas verändert. A After; At Atrium; C Cuticula; M Mund; N Nervencentrum; Oe Anlage des Vorderdarms; T Tentakel.

Mündungsstelle des Blindsacks in die ursprüngliche Knospenhöhle wird somit zum After oder zum Mund. Die übrige Hälfte des Darmtraktus (Vorderdarm bei den Ectoprocten, Enddarm bei den Entoprocten) entsteht durch eine gegen die Spitze des Blindsacks gerichtete Vorstülpung der Knospenhöhle, die sich schließlich mit demselben vereinigt. Das Zentralnervensystem bildet sich durch eine tiefe Vorstülpung der Atriumwand zwischen Mund und After, die sich schließlich ganz abschnürt. Die Tentakeln entstehen ebenfalls im Bereiche des Atriums, und zwar als zwei seitliche Reihen zapfenförmiger Einstülpungen der Atriumwand gegen das Innere der Knospenhöhle. Bei den Phylactolaemen entstehen sie nicht direkt aus der Atriumwand, sondern sitzen den Anlagen der Lophophorarme auf, die als zwei ebenfalls nach innen gerichtete Einstülpungen sich bilden. Der Knospenhals liefert bei den Ectoprocten hauptsächlich die Tentakelscheide.

[1]) Dieser sehr auffällige Unterschied zwischen Ento- und Ectoprocten verliert an Bedeutung, wenn man erfährt, daß bei den Polypiden des keimenden Statoblasten von Pectinatella gelatinosa, einer phylactolaemen Form, ebenfalls zunächst die Anlage des Anfangsdarms sich bildet.

Die soweit vorgeschrittene Knospe, welche bereits alle wichtigeren Organe in der Anlage zeigt, verwandelt sich nun bei den Entoprocten in das fertige Individuum hauptsächlich dadurch, daß sich die Leibeswand des Muttertieres an der betreffenden Stelle vorwölbt und köpfchenartig gegen ihre Umgebung absetzt, worauf dann der Stiel hervorzusprossen beginnt. Erwähnt sei an dieser Stelle, daß bei Loxosoma annelidicola die jungen Knospen durch eine Ectodermeinsenkung ins Innere des Mutterkörpers gelangen und ihre Entwickelung zunächst hier durchmachen, um schließlich wieder nach außen durchzubrechen (s. Fig. 2).

Bei den Ectoprocten bezieht sich die bisherige Schilderung auf die Anlage des Polypids in seinen wesentlichsten Teilen. Hinsichtlich der Bildung des Cystids, die noch zu besprechen bleibt, besteht ein wichtiger Unterschied zwischen Gymnolaemen und Phylactolaemen. Bei den ersteren beginnt nämlich die Knospung damit, daß aus der Cystidwand ein schlauchförmiger Fortsatz vorwächst, der schließlich durch eine Scheidewand sich von seinem Erzeuger abtrennt und derart selbständig wird. Erst an der Wand des so entstandenen neuen Cystids bildet sich das Polypid in der geschilderten Weise. Das Cystid eilt also hier dem Polypid in seiner Entwicklung voraus. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Phylactolaemen, bei denen die Cystidbildung erst sichtbar wird, wenn das Polypid bereits eine ziemliche Größe erreicht hat.

β) Stockbildung. Nur in wenigen Fällen (Loxosoma) lösen sich die Knospen, die hier an der Oralseite des Kelches entstehen, auf einer gewissen Größe vom Muttertier ab, so daß es nicht zur Bildung einer Kolonie kommt. Bei allen übrigen Bryozoen bleiben sämtliche direkte und indirekte durch Knospung entstandene Abkömmlinge des ersten aus der Larve entstandenen Individuums dauernd miteinander in Verbindung. So kommt es zur Ausbildung eines Stockes. Bei den stockbildenden Entoprocten bilden sich die Knospen am Kelchträger, und zwar auf dessen Oralseite, soweit sie nicht von den Schaltgliedern ihren Ausgang nehmen.

Die Gymnolaemen zeigen den übrigen Bryozoen gegenüber insofern abweichende Verhältnisse, als bei ihnen die Knospen auf der Analseite des Muttertieres entstehen. Die Zahl der von den einzelnen Individuen erzeugten Knospen kann eine verschiedene sein; werden zwei oder mehr vom selben

Zoöcium gebildet, so führt dies notwendigerweise zur Verzweigung des Stocks. Ueber die endgültige Gestalt derselben wurde das Notwendigste bereits auf S. 221 mitgeteilt. Hier sei nur noch auf das Bild einer jungen Membraniporakolonie hingewiesen, bei der die Genese des ganzen Stöckchens aus den beiden ersten Zoöcien deutlich zu sehen ist (Fig. 16).

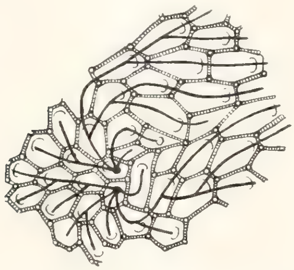


Fig. 16. Junge Kolonie von Membranipora. Nach Nitsche. Die beiden Anfangszoöcien sind durch je einen Punkt markiert. Die von demselben ausgehenden schwarzen Linien geben Art und Richtung der Vermehrung der Kolonie an. Man sieht, daß die beiden Primärzoöcien 4 oder 5 weitere Zoöcien erzeugt haben, die späteren nur 1 bis 2. Einige blieben steril.

Bei den Phylactolaemen kann man bei oberflächlicher Betrachtung leicht den Eindruck gewinnen, als entständen die Knospen an beliebigen Stellen des der Kolonie gemeinsamen Cystids ohne nähere Beziehung zu einem bestimmten Einzelindividuum. Diese Täuschung wird dadurch herbeigeführt, daß hier bereits sehr jugendliche Knospen zur ungeschlechtlichen Fortpflanzung schreiten und Knospen erzeugen, die sich gleichfalls bald vermehren, so daß schließlich eine ganze Anzahl derartiger junger Polypidanlagen dicht beieinander sitzen, die, scheinbar jede für sich, selbständig aus der Cystidwand hervorgesproßt sind. Die neue Knospe erscheint als eine Vorwölbung am Halsteil einer älteren, wenn diese sich noch auf dem Stadium eines zweischichtigen Sackes befindet. Derart kommt es zur Bildung der für die Phylactolaemen typischen Doppelknospen. Später rückt die Tochterknospe mehr und mehr von ihrer Erzeugerin ab und sitzt wie diese selbst direkt der Cystidwand auf. Gewöhnlich erzeugt jedes Individuum nach dieser sogenannten Hauptknospe mindestens noch eine zweite sogenannte Zwischenknospe, die in ihrer Entstehung von der ersten insofern abweicht, als sie nicht am Knospenhals, sondern an der Cystidwand entsteht, stets aber in direkter Nähe der Mutterknospe, so daß auch in diesem Falle ihre Beziehung zu derselben deutlich ist.

Was nun die räumliche Ausbreitung des Stockes anlangt, so dienen die Hauptknospen der Verlängerung desselben in gerader Linie, die jüngste von ihnen befindet sich dementsprechend an der Spitze des wachsenden Zweiges. Die Zwischenknospen dagegen, deren kleinste dem Muttertiere am nächsten steht, geben zur Bildung von Seitenzweigen Veranlassung (Fig. 17).

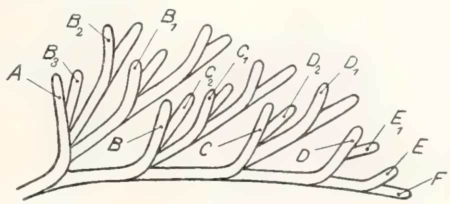


Fig. 17. Schema zur Stockbildung der Phylactolaemen (Plumatella fruticosa). Nach Braem. Das Individuum A erzeugte in nachstehender Reihenfolge die Individuen B B_1 B_2 B_3; B erzeugte C C_1 C_2 usw. B C D E F, welche den Stamm in gerader Richtung fortführen, sind die so genannten Hauptknospen, die übrigen die Zwischenknospen.

γ) Stolonen- und Dauerknospen. Abweichende Vermehrungsformen. Nicht immer gehen die darmtragenden Individuen durch Knospung aus ebensolchen hervor, viele Bryozoen erzeugen vielmehr sogenannte Stolonen oder Caularien (s. Abschn. I Anatomie), aus denen dann wiederum vollwertige Zoöcien hervorsprossen. Diese Stolonenknospung ist beinahe die Regel bei den stockbildenden Entoprocten, wo häufig die Köpfchenträger mit den einfach schlauchförmigen Schaltgliedern abwechseln. Unter den Ectoprocten findet sich die Stolonenknospung hauptsächlich in der Familie der Stolonifera, ist aber auch sonst verbreitet.

Während die Seebryozoen dem Wechsel der Jahreszeiten wenig ausgesetzt sind, gehen die Kolonien des Süßwassers regelmäßig bei Eintritt des Winters oder in heißen Gegenden in der Trockenperiode zugrunde. Die Erhaltung dieser Arten während der ungünstigen Jahreszeit wird allein garantiert durch die sogenannten Dauerknospen. Die Süßwassergymnolaemen besitzen die sogenannten Hibernacula, junge Knospen, die wie die gewöhnlichen an den Stolonen entstehen, jedoch sehr bald ihr Wachstum einstellen und sich mit einer starken Hülle umgeben, welche sie befähigt, die kalte Jahreszeit zu überstehen. Bei den Phylactolaemen finden sich die Dauerknospen in der eigentümlich modifizierten Form der sogenannten Statoblasten (Fig. 18). Dieselben sitzen in Ein- oder Mehrzahl am Funiculus und sind linsenförmige von einer starken häufig dornenbewehrten Chitinhülle umgebene Gebilde. Im Innern dieser Hülle befindet sich,

derselben allseitig anliegend, eine Lage von Ectodermzellen, weiter darunter eine Mesodermschicht, während das Zentrum von einer Dottermasse erfüllt ist. Die Entwickelung dieser Dauerknospen beginnt mit einer Ein-

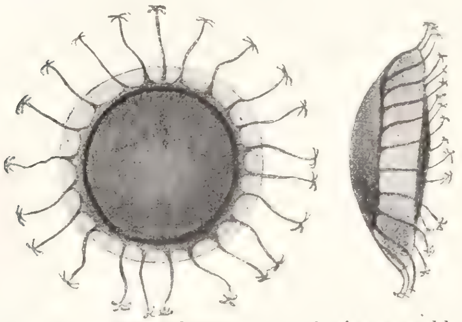


Fig. 18. Statoblasten von Cristatella. Nach Kräpelin. Von oben und in seitlicher Ansicht.

wanderung von Ectodermzellen aus der Cystidwand in den Funiculus, wo sie sich zu einer Zellkugel gruppieren, der sogenannten cystogenen Hälfte des Statoblasten, während eine Wucherung des Funiculargewebes der sogenannten Bildungsmasse den Ursprung gibt (Fig. 19). Des weiteren

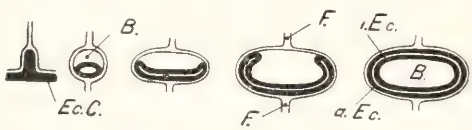


Fig. 19. Statoblastenentwickelung. Die cystogene, ectodermale Hälfte des Statoblasten ist schwarz gezeichnet. B Bildungsmasse; Ec C Ectoderm der Cystidwand; a Ec äußere, i Ec innere Ectodermlage des Statoblasten. F Funiculus.

umwächst die cystogene Hälfte die Bildungsmasse mit dem schließlichen Erfolge, daß diese von einer zweifachen Ectodermhülle umgeben ist. Die äußere erzeugt die schützende Chitinkapsel, die innere liefert das hauptsächlichste Zellmaterial zum Bau der jungen Kolonie. Die Bildungsmasse differenziert sich in die oben erwähnte wandständige Mesodermlage und die Dottermasse, in der beim erwachsenen Statoblasten Zellen nicht mehr erkennbar sind. Im Frühjahr beginnt die Keimung. Dieselbe erfolgt in einer bei den einzelnen Arten etwas verschiedenen Weise. Sie beginnt damit, daß die innere Ectodermschicht und die ihr anliegende Mesodermlage sich in gewissen Partien verdickt, und zwar bei Pectinatella gelatinosa, bei der die Verhältnisse ziemlich einfach liegen, in einer äquatorialen Ringzone. Stärkere Wucherungen innerhalb dieses Ringes an zwei gegenüberliegenden Punkten liefern die Anlagen des ersten Polypids oder einer Art Fußscheibe. Die Polypidanlage vertieft sich zu einem Säckchen, demjenigen gleich, das bei der gewöhnlichen Knospung auftritt, indessen ist die weitere Entwickelung etwas abweichend, indem Vorder- und Enddarmanlagen durch zwei schlauchförmige Ausstülpungen der Blasenwand entstehen. Interessant ist der Umstand, daß bei Pectinatella — genau wie bei den Entoprocten — die Vorderdarmanlage vor derjenigen des Enddarms entsteht. Die weitere Entwickelung bietet nichts Neues. Gewöhnlich treten noch einige weitere Polypidanlagen im Statoblasten auf, dessen Chitinkapsel schließlich platzt und die junge Kolonie frei läßt (Fig. 20).

Fig. 20. Keimender Statoblast von Pectinatella kurz vor dem Ausschlüpfen der jungen Kolonie. Chitinhülle schwarz. Nach Oka.



Außer der geschlechtlichen Fortpflanzung und derjenigen durch Dauerknospen besitzen einige Bryozoen noch weitere Mittel, ihre Art zu vermehren. Bei Urnatella einer entoprocten Süßwasserform lösen sich die unlängst erwähnten Stolonenknospen in noch recht jugendlichem Alter häufig los und gründen eigene Kolonien. Bei Crisia und anderen Cyclostomen vermehren sich in recht eigentümlicher Weise die geschlechtlich erzeugten Embryonen. Ohne daß irgendwelche Differenzierung ihres Zellmaterials eintritt, wachsen sie vom Morulastadium ausgehend zu unregelmäßigen lappigen Gebilden aus, von denen sich in großer Zahl kleine Embryonen abschnüren, die sich dann in normaler Weise weiter entwickeln. Die Gallertkolonien der Phylactolaemen, Cristatella, Lophopus, Pectinatella besitzen schließlich die Fähigkeit, sich in erwachsenem Zustande durchzuschnüren.

δ) Degeneration und Regeneration. Degenerations- und Regenerationsvorgänge sind bei den Bryozoen weit verbreitet und besonders bei den Gymnolaemen seit lange bekannt. Recht häufig, und anscheinend ohne äußeren Anlaß, degenerieren hier nämlich die Polypide manchmal zahlreicher Zoöcien einer Kolonie zugleich, zerfallen zum sogenannten braunen Körper, worauf am Cystid, das erhalten bleibt, ein neues Polypid entsteht, in analoger Weise wie bei der gewöhnlichen Knospung. Merkwürdigerweise findet man später den braunen Körper im Innern des neu entstandenen Polypids, ohne daß volle Klarheit darüber bestände, wie er dorthin gelangt. Man hat versucht, diese mit einer gewissen

Regelmäßigkeit auftretende Degeneration mit der Fortpflanzung in Verbindung zu setzen, oder mit der Exkretion (s. S. 220), indessen steht eine befriedigende Erklärung dieses Phänomens noch aus. Dagegen ist es wohl ohne weiteres als eine Reaktion auf ungewohnte oder widrige Verhältnisse zu betrachten, wenn die Entoprocten, z. B. nach der Uebertragung in Aquarien, ihre Köpfchen abwerfen, um sie bald darauf durch neue zu ersetzen. Eine ähnliche Rückbildung in ungünstigen Lebenslagen wurde auch bei den Phylactolaemen beobachtet.

3. Systematik. 1. Ordnung Entoprocta. Einzellebend oder koloniebildend, ohne Leibeshöhle, Tentakeln nicht zurückziehbar, After innerhalb des Tentakelkranzes. Meist getrennt geschlechtlich.

Loxosoma (Fig. 2); Urnatella (Fig. 21); Ascopodaria (Fig. 22).

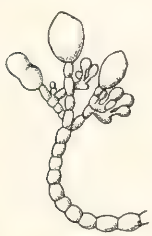


Fig. 21. Habitusbild von Urnatella gracilis. Nach Davenport.

2. Ordnung Ectoprocta. Stets koloniebildend, mit geräumiger Leibeshöhle, zurückziehbarer Tentakelkrone. After außerhalb derselben. Meist zwitterig.

1. Unterordnung Gymnolaemata (Stelmatopoda). Tentakel in einem Kreise stehend, Mund nicht von einem Epistom überdacht. Leibeshöhlen der Einzeltiere völlig von einander getrennt.

A. Cyclostomen. Zoöcien kalkig, röhrenförmig mit terminaler kreisförmiger Oeffnung, die eines besonderen Verschlusses entbehrt.

1. Articulata. Stöcke durch chitinige Zwischenstücke in einzelne Glieder geteilt. Crisia.

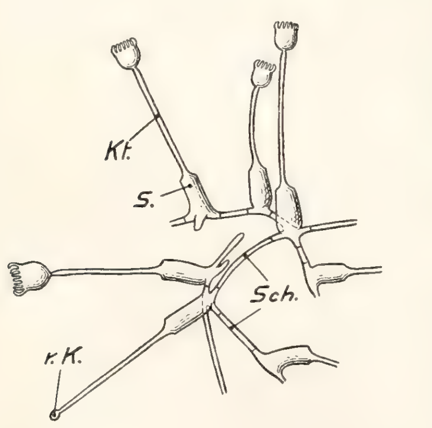


Fig. 22. Habitusbild von Ascopodaria. Nach Ehlers. Kt Kelchträger; r K regenerierendes Köpfchen; S muskulöser Sockel des Kelchträgers; Sch Schaltglieder.

2. Inarticulata ohne solche Glieder. Lichenopora.

B. Chilostomen, artenreichste Abteilung. Zoöcien meist kastenförmig, membranös oder verkalkt. Skelett der Oberseite einfach oder doppelt. Oeffnung in der vorderen Partie derselben, nicht terminal, verschlossen durch einen beweglichen Deckel, das Operculum.

1. Cellularina. Zoöcien trichterförmig oder röhrenförmig. Stöcke meist verzweigt, aufrecht, biegsam.

Bugula (Fig. 24). Bicellaria. Scrupocellaria.

2. Flustrina. Oberseite des Cystids gänzlich membranös oder nur am Rande verkalkt. Zoöcien meist in Flächen angeordnet, krustenartig (Membranipora) oder blattförmig Flustra (Fig. 23).



Fig. 24. Habitusbild von Bugula calculata. Nach Levinsen.

3. Escharina. Stöcke starr, kalkig, krustenförmig oder aufrecht. Zoöcien gänzlich verkalkt. Eschara, Retepora.

Neuerdings werden die Chilostomen wohl auch je nach dem Fehlen oder Vorhandensein eines Wassersackes in die beiden Untergruppen Anasca oder Ascophora eingeteilt (Levinsen).

C. Ctenostomen. Ectocyste stets membranös, unverkalkt. Dem Diaphragma sitzt ein zusammenfaltbarer Kragen auf.



Fig. 23. Habitusbild von Flustra foliacea. Nach Hincks.

1. Alcyonellea, meist krustenbildende Formen. Alcyonidium. Flustrella.

2. Vesicularinen, verzweigte Formen, häufig mit Stolonen. Vesicularia, Triticella, Paludicella.

2. Unterordnung. Phylactolaemen. Mund von einem Epistom überdacht, Tentakelkrone hufeisenförmig, Polypide in einer der Kolonie gemeinsamen Leibeshöhle liegend.

1. Hirschgeweihartige Formen. Plumatella (Fig. 25), Fredericella.[1])

2. Gallertformen. Cristatella (Fig. 26), Lophopus, Pectinatella.

[1]) Bei Fredericella sind die Lophophorarme kaum angedeutet und die Tentakelkrone daher fast kreisförmig.

4. Biologie. Die weitaus überwiegende Zahl der Bryozoen bewohnt das Meer, und zwar finden sich die Chilostomen noch in sehr bedeutenden Tiefen (3000 Faden), die Cyclostomen erreichen bei etwa 1600 Faden ihre vertikale Verbreitungsgrenze, während die Ctenostomen auf das seichtere Wasser



Fig. 25. Habitusbild von Plumatella repens. Nach Jullien.

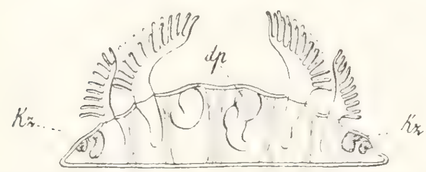


Fig. 26. Querschnitt durch eine Cristatella Kolonie. Nach Braem. dp degenerierende Polypide; kz Knospungszone.

beschränkt zu sein scheinen. Ins Süßwasser sind nur einige wenige Gruppen vorgedrungen: Von den Entoprocten die in Nordamerika heimische Gattung Urnatella, von Gymnolaemen kommen die ctenostomen Formen Victorella und Paludicella in den Binnengewässern Europas vor, einige andere Gattungen in China, Indien usw. Im Brackwasser leben ferner Membranipora monostachys, zum Teil die Gattungen Alcyonidium und Bowerbankia. Ausschließliche Süßwasserbewohner sind dagegen die Phylactolaemen. Die Bryozoenkolonien wachsen auf den verschiedensten Gegenständen, auf Steinen, Holz, Algen, Muschelschalen usw. Manche Arten sind an bestimmte Wirtstiere gebunden, auf denen sie raumparasitisch leben: so findet sich Triticella hauptsächlich auf dem Panzer gewisser Krebse, Hypophorella miniert in den Gehäusen einiger Polychäten. Auf Tieren leben ferner die einzellebenden Loxosomen (Entoproct) zumeist auf Schwämmen, jedoch auch auf Würmern: sie sind der Ortsbewegung fähig; kriechende Bewegungen vermögen auch die gallertigen Kolonien von Cristatella, Lophopus und Pectinatella auszuführen. Manche Arten phosphoreszieren, z. B. Membranipora pilosa. Von Parasiten kommen in der Leibeshöhle der Phylactolaemen die Sporozoe Nosema bryozoides vor, sowie die wurmartige Buddenbrockia plumatellae. Die Verbreitung der Art geschieht bei den marinen Formen vorwiegend durch die pelagisch lebenden Larven, bei den Süßwasserarten hauptsächlich durch die Dauerknospen (Statoblasten), die allein die ungünstige Jahreszeit überstehen, in welcher die ganze übrige Kolonie zugrunde geht. Vermöge ihrer Kleinheit und Widerstandsfähigkeit können die Statoblasten außerordentlich leicht in neue Wohnorte verschleppt werden. Dies geschieht übrigens auch gelegentlich mit erwachsenen Kolonien, die sich auf Treibholz, Schiffen usw. angesiedelt haben.

5. Geographische Verbreitung. Hiermit dürfte es zusammenhängen, daß die geographische Verbreitung der Bryozoen häufig eine kosmopolitische ist. Dies gilt, um nur einige zu nennen, von Membranipora pilosa, Scrupocellaria scruposa, ferner auch von denen einander sehr nahestehenden Arten der Gattung Plumatella. Die europäischen Phylactolaemen wurden fast alle auch in Amerika gefunden. Fredericella und Lophopus auch in Australien: die amerikanische Pectinatella magnifica hat sich neuerdings in Deutschland (Havel) eingebürgert. Für die Probleme der Tiergeographie haben somit die Bryozoen eine nur geringe Bedeutung.

Literatur. ***J. Barrois,*** *Mémoire sur la métamorphose de quelques Bryozoaires, Bibliothèque de l'école des hautes études Tome 32, Art. 5, 1886.* — ***F. Braem,*** *Untersuchungen über die Bryozoen des süßen Wassers, Bibl. Zool. VI, 1890.* — ***Derselbe,*** *Die geschlechtliche Entwickelung von Plumatella fungosa, Zoologica XXIII, 1897.* — ***L. Calvet,*** *Contributions à l'Histoire naturelle des Bryozoaires ectoproctes marines, Thèse Montpellier 1900.* — ***R. Czwiklitzer,*** *Die Anatomie der Larve von Pedicellina echinata. Arbeiten des Zool. Inst. Wien Bd. 17, 1908.* — ***C. B. Davenport,*** *On Urnatella gracilis, Bull. Mus. Harv. College Bd. 24, 1893.* — ***E. Ehlers,*** *Zur Kenntnis der Pedicellineen, Abh. Akad. Göttingen, Bd. 36, 1890.* — ***S. F. Harmer,*** *On the Structure and Development of Loxosoma, Quart. Journ. Micr. Sc. Bd. 25, 1885.* — ***Derselbe,*** *On the Morphology of the Cheilostomata, ebenda Bd. 46, 1902.* — ***K. Kraepelin,*** *Die deutschen Süßwasserbryozoen Abh. Nat. Ver. Hamburg Bd. 10, 1887.* — ***H. Kuppelwieser,*** *Untersuchungen über den feineren Bau und die Metamorphose des Cyphonautes, Zoologica Bd. 47, 1905/06.* — ***G. M. R. Levinsen,*** *Morphological and systematic Studies on the Cheilostomatous Bryozoa, Kopenhagen 1909.* — ***H. Nitzsche,*** *Beiträge zur Kenntnis der Bryozoen, Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 21, 1871.* — ***H. Prouho,*** *Étude sur le Loxosoma annelidicola, Arch. Zool. exp. t. 9, 1891.* — ***Derselbe,*** *Contribution à l'Histoire des Bryozoaires. Ebenda Bd. 10, 1892.* — ***O. Seeliger,*** *Die ungeschlechtliche Vermehrung der endoprocten Bryo-*

zoen, Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 49, 1890. — *Cambridge Natural History, Polyzoa by* **S. F. Harmer**, *1901.* — **Delage et Hérouard**, *Traité de Zoologie Concrète Les Vermidiens 1897.* — **Korschelt-Heider**, *Lehrbuch der vergleichenden Entwickelungsgeschichte der wirbellosen Tiere, Allgemeiner Teil, Dritte Lieferung 1909.*

W. v. Buddenbrock.

Bryozoa.

Paläontologie.

1. Einleitendes. 2. Die fossilen Gymnolaemata: a) Bemerkungen zur Systematik. b) Cyclostomata. c) Cryptostomata. d) Trepostomata. e) Cheilostomata. f) Ctenostomata. 3. Geologische Bedeutung der Bryozoen.

1. Einleitendes. Aus Meeressedimenten sind seit untersilurischer Zeit die zierlichen Kolonien (Zoarien) der Bryozoen in großer Zahl bekannt: das Paläozoikum Nordamerikas lieferte über 1300 Arten in nahezu 180 Gattungen; und die Meere der senonen Kreide Europas waren von mehr als 800 Arten bevölkert. Wie jetzt so bauten auch die Bryozoen der Vorzeit blattförmige, lappige, ästige, baumförmige, knollige Stöckchen; oder sie überzogen Steine, Schalen von Mollusken, Brachiopoden, Crustaceen mit den feinen Krusten und zierlichen Ranken ihrer Kolonien.

Das fossil erhaltene Material wird nach Analogien mit den Zoöcien der lebenden Formen in die Unterklasse der Ektoprokta Nitsche eingereiht.

Nur ganz ausnahmsweise mögen Formen aus der Ordnung der Phylactolaemata Allmann, deren der Hartgebilde entbehrende Zoöcien im allgemeinen nicht fossilisiert werden können, doch auch fossil vorkommen. A. Fritsch beschrieb aus den Perutzer Schichten (Cenoman, Obere Kreide) von Kounitz in Böhmen die Inkrustierung einer Unio als †Plumatellites proliferus n. g. n. sp. Das feinästige Gebilde zeigt habituelle Aehnlichkeit mit Plumatella; doch das Fossil ist zu ungenügend erhalten, als daß die ihm gewordene Deutung eine einwandfreie sein könnte.

Was sonst von fossilen Ektoprokten erhalten ist, läßt sich direkt oder indirekt auf die Ordnung der Gymnolaemata Allmann beziehen, bei der die in den Wandungen der Zoöcien vorkommenden, mehr oder weniger konzentrisch struierten Verkalkungen die Fossilisierung der Stöckchen ermöglichen.

Von den heute lebenden Unterordnungen der Gymnolaemen sind fossil in großer Zahl die Cyclostomata und Cheilostomata Busk bekannt; viel seltener ist das Vorkommen fossiler Ctenostomata Busk im Paläozoikum und Tertiär nachgewiesen oder wenigstens wahrscheinlich gemacht worden. Noch zwei weitere Unterordnungen sind unter den fossilen Bryozoen festzustellen: die palaeozoischen †Cryptostomata Vine[1]) und die in bezug auf ihren Umfang und ihre systematische Stellung sehr verschieden bewerteten Trepostomata Ulrich, die ihr Begründer als auf das Paläozoikum beschränkt annahm, während J. W. Gregory sie in Typen des Mesozoikum und des Känozoikum fortbestehen sieht.

2. Die fossilen Gymnolaemata. 2a) Bemerkungen zur Systematik. Die im wesentlichen durch Alc. d'Orbigny begründete und durch Allmann, Busk, Canu, Gregory, Hinks, Pergens, Smitt, Ulrich, Vine u. a. vielfach modifizierte und weiter ausgebaute Systematik der Gymnolaemata kann bis jetzt kaum den Anspruch erheben, der Ausdruck einer natürlichen Stammesgeschichte dieser Bryozoen zu sein.

Untersuchungen über die Stockentwickelung (Astogenesis) fossiler Bryozoen, welche als Ergänzungen zu ontogenetischen Studien an rezenten Formen die Klärung der phyletischen Verhältnisse zwischen den einzelnen Bryozoengruppen mit begründen könnten, sind bis jetzt in nur geringer Zahl ausgeführt worden. Außer einigen in ihren Resultaten geringfügigeren Beobachtungen älterer Autoren liegen Studien von E. R. Cumings über die Astogenesis mehrerer paläozoischer Formen vor: †Fenestella, †Polypora, †Unitrypa, †Hemitrypa, †Palleschara. Im Einklang mit den Annahmen Ulrichs kommt Cumings zu dem Resultat: Die wahrscheinlich ursprünglichsten der Gymnolaemata sind die Cyclostomata und unter diesen wohl solche Formen wie (die ? außerordentlich langlebige) Stomatopora, deren Kolonien, aus einem mehr oder weniger halbkugeligen „Protöcium" knospend, in linearen Reihen aufgewachsen sind. Variation in den Knospungsverhältnissen der aus dem Protöcium hervorgehenden Zoöcien und mehr oder weniger beschleunigter Entwickelungsgang des Anfangs der Astogenese, Aenderungen der Knospungsrichtungen lassen aus Stomatoporagleichenden Formen nicht nur die ganze Fülle der übrigen Cyclostomen hervorgehen, sondern aus dieser oder aus gleicher Wurzel entstammen auch die †Cryptostomata, deren Zellmündungen an der Basis eines Vestibulum, eines röhrigen Fortsatzes des Zoöciums stehen; und bei einsetzender Superposition der Zoöcien entstehen die an † tabulate Korallen erinnernden Trepostomata aus eben derselben Wurzel. Die †Cryptostomata werden dann weiter von Ulrich wie Cumings als die Vorläufer und paläozoischen Repräsentanten der meso-känozoischen Cheilostomata aufgefaßt. Wenn das wenige, was von paläozoischen Formen den Ctenostomata zugezählt wird, in der Tat dahin gehört, dann bliebe für diese Unterordnung auch kaum anderes übrig, als ihre Wurzel in Stomatopora-ähnlichen Formen anzunehmen.

Bei der Annahme solcher genetischer Beziehungen bleibt hervorzuheben: Die Cyclostomen sind im Paläozoikum keineswegs reich entfaltet; sie werden an Formen- und Individuenfülle weit

[1]) Ein † vor einem Gruppen-, Gattungs- oder Artnamen bedeutet: nur fossil bekannt.

von den †Cryptostomata und Trepostomata übertroffen. Und weiter: die Cyclostomen sind weder als älteste Bryozoen bekannt, noch sind sie ohne Unterbrechung vom älteren Paläozoikum ins Mesozoikum zu verfolgen. Die Kontinuität des Bryozoenstammes im weiteren Sinne wird vielmehr nach dem heute fossil bekannten im jüngeren Paläozoikum durch †Cryptostomen und wenige Trepostomen und in der Trias wie im unteren Jura allein durch Trepostomen (†Cerioporiden) hergestellt.

Die im wesentlichsten nach den Mündungsformen der Zoöcien unterschiedenen Cyclostomata und Cheilostomata stehen einander kaum als geschlossene genetische Einheiten gegenüber. Setzen wir auch die Diskontinuität der Cyclostomen — Lücke vom Karbon bis zum Lias — auf Rechnung „lückenhafter Kenntnis", so bleibt anderes für die Beziehungen der beiden Unterordnungen hervorzuheben. Amerikanische Autoren rechnen †Paleschara Hall (Unter-Silur bis Devon) bereits zu den Cheilostomen; dann treten Cheilostomen im Jura auf: Membranipora und Onychocella. Später, aus der Kreide, kennen wir Formen, die †Eleidae (Meliceritidae), welche morphologisch als zwischen den Cyclostomen und Cheilostomen stehend aufgefaßt werden können, da sie — sonst cyclostom — verengerte, nicht endständige Mündungen und Avikularien haben. Das gäbe die Möglichkeit mehrmaligen Werdens cheilostomer Formen — und möglicherweise aus ganz verschiedenen Stämmen, aus †Cryptostomen und aus Cyclostomen?

Auch die engeren systematischen Einheiten der Bryozoen sind in bezug auf ihren phyletischen Wert recht sehr diskutabel; wenigstens ist es heute kaum schon abzusehen, wie weit die zu systematischen Zwecken verwendeten Momente — Form der Zoöcien, Vorkommen von Zellpolymorphismus, Art der Knospung, Knospungsrichtung, Stockformen — natürlichen Verknüpfungen zu Gattungen und Familien Rechnung tragen. Gregory beleuchtete 1896 die systematischen Schwierigkeiten unter anderem an den Cyclostomengattungen Stomatopora, Proboscina, Berenicea, Diastopora, Spiropora, Entalophora, †Idmonea, Reptomultisparsa. Gewöhnlich werden diese in 3 der Buskschen Familien eingereiht; mit guten Gründen könnten sie aber auch zu einer einzigen Gattung zusammen gefaßt werden. Das Verhalten der inkrustierenden, lappigen Berenicea zu der ästigen, mehr oder weniger aufrechten Diastopora im Dogger Englands — die beiden Typen ersetzen einander in faziell verschiedenen Zonen fast vollkommen und plötzlich — macht es mindestens wahrscheinlich, daß unter abändernden äußeren Bedingungen die Formen der Zoarien geändert werden, daß die „uralten" Gattungen immer wieder ineinander übergehen. Die Formen der Zoarien, auf verschiedenartige Knospungs und Wachstumsrichtungen der Zoöcien zurückzuführen, stehen in enger Abhängigkeit von bestimmten Lebensbedingungen.

Die gebräuchlichen Gattungen und Familien der Bryozoen sind systematische Gruppen, für deren Glieder genetische Zusammengehörigkeit keineswegs genügend festgestellt ist.

2b) Subordo Cyclostomata Busk (Fig. 1 bis 7). Die röhrenförmigen Zoöcien mit meist dünnen, feinporösen Wandungen liegen gewöhnlich dicht aneinander. Ihre endständigen, oft etwas vorstehenden und vorgebogenen, deckellosen Mündungen sind gewöhnlich rund, nicht verengt; sie sind einzeln, in Reihen oder auch in Bündeln angeordnet. Die Zellen können zum Teil von einem Epizoarium (Gregory), Epithel (Ulrich) — einer dichten oder sehr feinmaschigen Kalkkruste — überzogen, oder in sie eingesenkt sein. Bei manchen Gruppen, Horneridae, Petaloporidae, †Desmeporidae, treten in den Wandungen Cancelli auf: interzoöciale, feine Röhrchen (Cancellata Gregory). Meist sind die Zoöcien gleichartig (Tubulata Gregory); bei einzelnen werden Dactylethrae gebildet: abgestorbene Zoöcien mit verschlossener Mündung (†Dactylethrata Gregory: †Reticuliporidae, †Terebellariidae, †Clausiidae). Als Eizellen fungieren Gonöcien, modifizierte, birnförmige Zoöcien (Crisia, †Nodelea), oder Gonocysten, modifizierte Interzellularräume (Berenicea). Avikularien und Vibracula fehlen außer bei den †Eleidae, die wenigstens „Spezialporen" als Ansatzstellen der Avikularien zeigen (und deren Mündungen einen deckelartigen Verschluß haben können).

Unter-Silur bis Devon, Mittlerer Jura bis jetzt.

Bryozoen, die nach der Form der Zoöcien als Cyclostomen bezeichnet werden, sind zuerst im mittleren Unter-Silur nachgewiesen worden, und zwar Formen, die wie Stomatopora Bronn, Proboscina And., Berenicea Lamx. in allem auch heute lebenden Diastoporiden gleichen. Durch †Protocrisina Ulr. (Unter-Silur) ist der Typus der Idmoneiden, durch †Mitoclema, †Diploclema Ulr. (Unter- und Ober-Silur), †Clonopora und †Cystopora Hall (Devon) jener der Entalophoriden im älteren Paläozoikum vertreten, und in †Phacelopora Ulr. (Unter-Silur) liegt wie in der känozoischen Crisia ein artikulater Typus vor. Erst wieder aus dem mittleren Jura Mittel- und Westeuropas sind dann Cyclostomen nachgewiesen. Hier und im oberen Jura sind es besonders Diastoporiden (Stomatopora, die unregelmäßig mehrzeilige Proboscina, die lappige Berenicea und die ästige Diastopora), die ästigen Idmoneiden, deren Zellöffnungen nur auf der einen Seite des Stockes stehen (Idmonea Lamx.), die ästigen Entalophoriden mit reihenförmig angeordneten Zellmündungen (Entalophora Lamx., Spiropora Lamx., †Haploecia Greg.). Daneben treten die Fascigeriden (†Fasculipora d'Orb., †Apsendesia Lamx.) auf mit in Bündeln gewachsenen langen Zoöcien, deren Mündungen an den Enden der Bündel stehen, und die Osculiporiden beginnen, deren ebenfalls in Bündeln gewachsene Zellen mit gehäuft auf den Seiten und der Oberfläche stehenden Mündungen Zoarien bauen, welche mannigfache Parallelformen zu den Diastoporiden bilden (†Tetrapora Quenst.). Einzelne

Theonoideen, bei denen die Oeffnungen der Zoöcien auf erhöhten Rippen und Leisten stehen, treten auf (†Actinopora d'Orb., Theonoa Lamx., †Kolophos Greg.). Auch dactylethrate Cyclostomen sind im Jura vorhanden (†Multiclausa d'Orb., †Terebellaria Lamx., †Reticuliporiden). Vom Cenoman ab blühen die Cyclostomen dann mächtig auf und erreichen im Senon (oberste Kreide) ihre Akme. Ganz wesentlich herrschen hier wieder die Diastoporiden, Idmoneiden, Entalophoriden und Osculiporiden vor und die eigen-



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

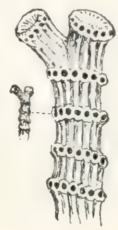


Fig. 4.

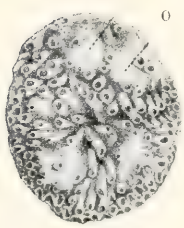


Fig. 5.



Fig. 6.

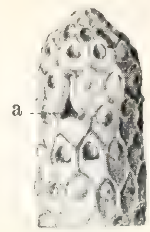


Fig. 7.

Fig. 1—7. Fossile Cyclostomata.

Fig. 1. Stomatopora †longiscata d'Orb. Cenoman, obere Kreide; Mans, Frankreich. Vergrößert. Aus v. Stromer.

Fig. 2. Proboscina †fasciculata Reuß sp. Senon, obere Kreide; Meudon, Frankreich. Vergrößert. Aus v. Stromer.

Fig. 3. Entalophora †virgula Hagw. Pläner, obere Kreide; Plauen, Sachsen. Natürliche Größe und vergrößert. Aus v. Zittel.

Fig. 4. Spiropora †verticillata Goldf. Senon, Obere Kreide; Maestricht, Holland. Natürliche Größe und vergrößert. Aus v. Zittel.

Fig. 5. Berenicea †Archiaci Haime. Bathonien, Mittlerer Jura; England. o Gonocysten. Vergrößert. Aus v. Stromer.

Fig. 6. Fasciculipora †prolifera Hagw. Senon, obere Kreide; Meudon, Frankreich. Natürliche Größe und vergrößert. Aus v. Zittel.

Fig. 7. †Meliceritites undata d'Orb. Senon, obere Kreide; Chatham, England. a Ansatzstelle eines Avikularium. Vergrößert. Aus v. Stromer.

tümlichen Mittelformen zwischen Cyclostomen und Cheilostomen, die †Eleidae (†Meliceritites Röm., †Elea, †Nodelea d'Orb. u. a. m.), neben denen eine ganze Reihe cancellater Formen vorkommen. Mit dem Tertiär setzt der Rückgang der Cyclostomen ein: Vorherrschend bleiben die Diastoporiden, Entalophoriden, Idmoneiden, denen sich Horneriden an die Seite stellen; die †Dactylethraten und †Desmeporiden sind verschwunden, andere Gruppen sind stark vermindert; als neuer Typ treten hinzu die tubulaten Crisiiden mit ihren gelenkig geteilten Zoarien. Heute stehen die Cyclostomen ganz wesentlich hinter den Cheilostomen zurück.

2c) Subordo. †Cryptostomata Vine (Fig. 8, 9). Kurze Zoöcien von Ei- oder Birnform, seltener röhrig, von rundem, vier- oder sechsseitigem Querschnitt bauen die sehr verschieden geformten Zoarien auf. Die runde Zellmündung, bei †Fenestelliden durch einen perforierten Deckel geschlossen, liegt am Grunde eines rohrförmigen Fortsatzes (Vestibulum), der, durch Diaphragmen oder Halbsepten geteilt, in dichte oder feinzellige Kalkinkrustierung eingebettet ist.

Unterstes Unter-Silur bis Perm.

Die †Cryptostomen sind der als ältester bekannte und bei weitem reichst entfaltete Ast der paläozoischen Bryozoen; Nickles und

Bassler zählten aus dem nordamerikanischen Paläozoikum allein mehr als 90 Gattungen mit etwa 760 Arten, das ist etwa das 20fache der Cyclostomen gleichen Alters in Nord-Amerika.

Nach dem ersten Auftreten, schon im frühesten Unter-Silur, blühen sie im mittleren Unter-Silur mächtig auf und sind von da bis ins jüngere Perm in großer Formenzahl zu verfolgen. Nur wenige Formen seien hier hervorgehoben: die schlank blattförmigen Zoarien von †Ptilodictya Lonsd. (Unter-Silur bis Devon), deren längliche Zoöcien in zwei mit der Rückseite

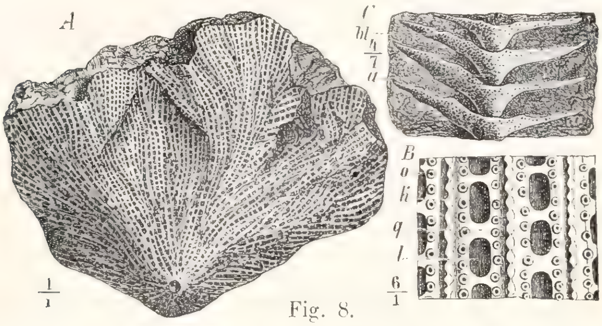


Fig. 8.

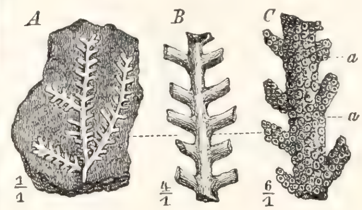


Fig. 9.

Fig. 8 und 9. †Cryptostomata.

Fig. 8. †Fenestella retiformis Schloth. Zechstein, Perm; Yorkshire. A Stock von außen, B Innenseite, vergrößert. k gekörnter Kiel, l Fenster, q Querbalken ohne Zoöcien, o Zellmündung. C †Archimedes Wortheni Hall. Unter-Karbon; Illinois. a Achse, b blattförmiges Zoarium. Aus Steinmann.

Fig. 9. †Acanthocladia anceps Schloth. sp. Zechstein, Perm; Pößneck, Thüringen. A Rückseite des Stockes, in B vergrößert, C Vorderseite mit erhöhten Mündungen der Zoöcien, vergrößert. Aus Steinmann.

aneinandergefügten Lagen angeordnet sind. †Clathropora Hall (Unter-Silur bis Devon), anastomosierende Bänder, reihenförmig mit Zoöcien von vierseitigem Querschnitt besetzt, umfließen runde oder ovale „Fenster" und bilden so ein grobes Maschenwerk, ebene groblöcherige Blätter. †Fenestella Lonsd. (Unter-Silur bis Perm), von allen die formenreichste, mit über 100 Arten; feinmaschige Netze von lappiger oder Trichterform sind so gebaut, daß schlanke, je zwei Reihen von Zooecien tragende Aeste durch zoöcienfreie Querbälkchen miteinander verbunden werden; die Zoöcien sind nach der Ober-, Innenseite der Kolonie gekehrt, und zwischen den beiden Zellenreihen eines Astes verläuft ein feiner, gedornter Kiel; die Zoöcien sind in feinporöse Kalkmasse gebettet, welche die Außenseite der Aeste und die Querbälckchen bildet. †Archimedes Les. (Karbon) von Fenestella-ähnlichem Bau wächst in breitem Blatt als Schraubenspirale um eine massive Achse. †Acanthocladia King (Karbon, Perm) bildet feinästige, in einer Ebene liegende Kolonien, deren Hauptäste vielfache Nebenäste abgeben.

2d) Subordo Trepostomata (Ulrich) Gregory (Fig. 10 bis 12). Die sehr verschieden geformten Zoarien werden von röhrenförmigen oder prismatischen, porösen Zoöcien aufgebaut, welche durch Querböden geteilt sind und häufig Cystiphragmen, blasige Kalkausscheidungen — meist nur auf einer Seite — enthalten. Die Zoöcien sind dimorph: zwischen normalen stehen in der Außenregion eines Stockes engere „Mesoporen". Im Inneren der Stöckchen und im Anfange der Kolonie sind die axial gestellten Zoöcien dünnwandig, eng; im peripheren Teil sind die hier meist mehr oder weniger senkrecht zur Außenfläche stehenden Zellen dickwandiger, ihre Innenseite trägt häufig radialgestellte Kalkdörnchen. Besondere Zellgruppen treten auf: Monticuli — über die Stockoberfläche emporragende Gruppen von Zoöcien; Maculae — oft eingesenkte Gruppen von Mesoporen, von einem Ringe gröberer Zoöcien umgeben; Acanthoporen — zylindrische Röhrchen zwischen den Zoöcien, die dornartig über die Stockoberfläche aufragen.

Unter-Silur bis jetzt.

Vielfach wurden die hierher gezählten Formen, namentlich die vom Unter-Silur bis in die Trias verbreiteten †Monticuliporidae (mit Monticulen, Acanthoporen, Querböden und Cystiphragmen) den Alcyonarien, den †tabulaten Korallen zugezählt (Nicholson, Sardeson, Waagen, Wentzel). Die mikroskopische Struktur der Hartgebilde läßt keinen bestimmten Schluß auf die Alcyonariennatur der Monticuliporiden zu; dagegen zeigen sie im Stockbau soviel Gleichheiten mit den meso-känozoischen Heteroporiden, daß sie kaum anders als Bryozoen aufgefaßt werden können. Den Monticuliporiden nahestehende Gruppen sind namentlich im älteren Paläozoikum sehr häufig; sie sind dort nächst den †Cryptostomen die am reichsten entfalteten Bryozoen (†Heterotrypidae, †Calloporidae, †Trematoporidae, †Constellariidae, †Batostomellidae, †Amplexoporidae), die nach dem Auftreten von Mesoporen, Acanthoporen, Maculae, nach der Anordnung der Querböden und Cystiphragmen, nach der Anordnung der Zoöcien unterschieden werden.

Während Ulrich die Trepostomen auf das

Paläozoikum beschränkte, sind mit Gregory die sonst den Cyclostomen zugerechneten †Cerioporiden (Trias bis Tertiär), Heteroporiden (Jura bis jetzt), Radioporiden (Kreide bis jetzt) und die †Zonatuliden (Jura, Kreide) ebenfalls als Trepostomata aufzufassen, da sie in den Formen ihrer langen mehr oder weniger prismatischen Zoöcien, und die drei letzteren Familien durch das Vorhandensein von Mesoporen und Querböden morphologisch den paläozoischen Trepostomen bei weitem näher stehen als den Cyclostomen im engeren Sinne, die der Mesoporen ebenso wie der Querböden entbehren.

Ebenso finden wohl am besten bei den Trepostomen die †Ceramoporidae Ulr. (Silur, Jura) und die †Fistuliporidae Ulr. (Ober-Silur bis Perm) ihren Platz. Es sind das Formengruppen, welche bei größter Aehnlichkeit

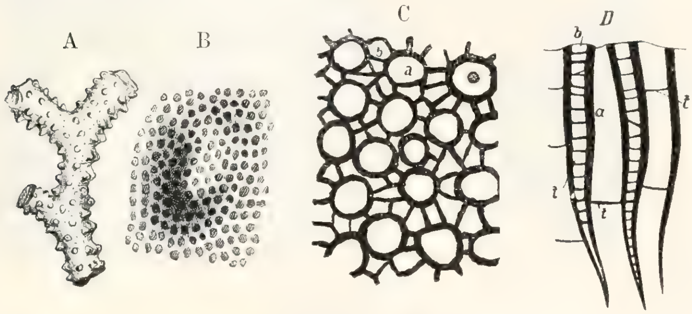


Fig. 10 A—D.

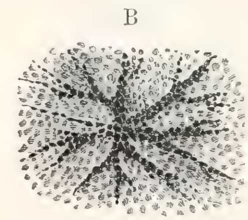


Fig. 12.

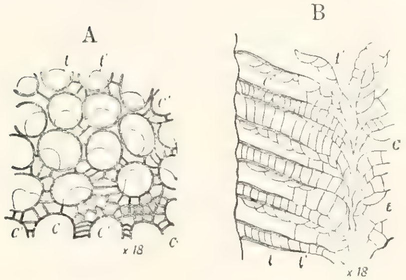


Fig. 11 A—B.

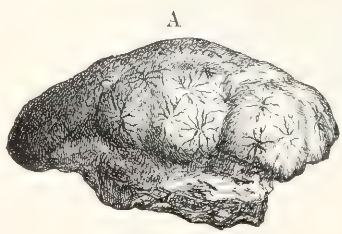


Fig. 12.

Fig. 10—12. Fossile Trepostomata.

Fig. 10. †Monticulipora (Heterotrypa) ramosa Edw. u. H. Unter-Silur; Cincinnati U. S. A. A Stöckchen, B vergrößerte Oberfläche mit einem Monticulus, C Tangentialschnitt, D Axialschnitt. a Zoöcien, b Mesoporen, t Querböden. Aus Zittel.

Fig. 11. †Prasopora Selwyni Nich. Unter-Silur; Ontario, U. S. A. A Tangentialschnitt, B Axialschnitt c Zoöcien, c′ Mesoporen, t Querböden, t′ Cystiphragmen. Vergrößert. Aus Zittel.

Fig. 12. †Ceriopora astroides Mstr. sp. Obere Trias; St. Cassian, Süd-Tirol. A Stock von außen, B vergrößerte Oberfläche. Aus Zittel.

mit den Trepostomen durch das Vorkommen von „Lunarien" ausgezeichnet sind, d. h. durch eine Ausbuchtung der Hinterwand des Zoöciums, welche in Mondsichelform in die Mündung eingreift. Bei den †Ceramoporiden, denen strukturell die mitteljurassische Gattung †Chilopora Haime zugehört, haben die Zoöcien meist wenige Querböden, und die häufig in Bündeln stehenden Mesoporen entbehren ihrer. Bei den †Fistuliporiden liegen die mehr oder weniger zylindrischen Zoöcien in grobblasigem Zwischengewebe; an der Oberfläche der Kolonien treten Maculae oder Monticuli auf, und bei manchen Formen (†Meekopora, †Strotopora Ulr.) sind erhöhte Ovicellen auf der Stockoberfläche beobachtet worden.

2e) Subordo Cheilostomata Busk (Fig. 13 bis 16). Die ovalen, elliptischen, krugförmigen, häufig sechsseitigen Zoöcien liegen seitlich dicht aneinander und kommunizieren durch begrenzte poröse Teile der Wandungen (Verbindungs-, Rosettenplatten). Die verengte Mündung auf der nicht immer verkalkten Vorder-Ventralseite der Zoöcien ist mit einem chitinösen Deckel versehen. Die meist vorhandenen Avikularien und Vibracula sind an fossilen Formen gewöhnlich durch „Spezialporen" in der Nähe der Mündung markiert. Als Eizellen fungieren mehr oder weniger kugelige „Oöcien", blasige Anschwellungen oberhalb der Mündung. Jura bis jetzt.

Abgesehen von den Flustriden mit membranösen Zoöcien und wenigen anderen Formengruppen sind die meisten der in ihren Stockbauten mannigfache Parallelen zu den Cyclo-

stomen zeigenden Cheilostomen auch fossil bekannt.

Nach amerikanischen Autoren (Nickles und Bassler) soll das erste Auftreten ins Unter-Silur fallen, doch die von dort, aus dem Ober-Silur und dem Devon genannte, inkrustierende †Paleschara Hall mit sechsseitiger oder polygonaler (?) Mündung der kurzen Zoöcien ist trotz mancher Aehnlichkeit des Stockanfangs mit der känozoischen Microporella nicht sicher als cheilostom zu bestimmen.

Erst aus dem mittleren Jura Frankreichs sind echte Cheilostomen als Seltenheiten bekannt: Membranipora †jurassica Greg. und Onychocella †flabelliformis Lamx., — „athyriate" Formen mit nur teilweise verkalkter Vorderwand. In der oberen Kreide fangen dann die Cheilostomen an häufiger zu werden und im Senon treten sie in erfolgreichen Wettbewerb mit den Cyclostomen, ohne jedoch schon deren Artenreichtum zu erreichen. Erst vom Tertiär ab überwiegen sie, und in den Meeren der Jetztzeit sind sie den Cyclostomen an Zahl weit überlegen.

Ganz besonders häufig und formenreich sind unter den fossilen Cheilostomen in der jüngeren Kreide die Cellariiden, Onychocelliden, die Selenariden, Membraniporiden und Poriniden; im Tertiär kommen dazu in riesiger Formenmenge die Eschariden, Celleporiden und Microporelliden.

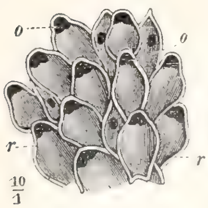


Fig. 13.



Fig. 14.

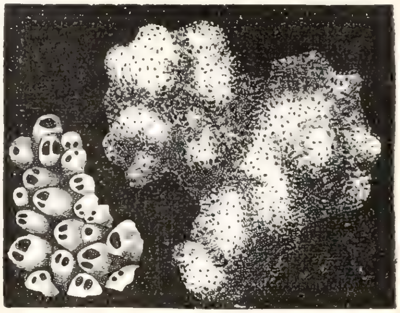


Fig. 15.

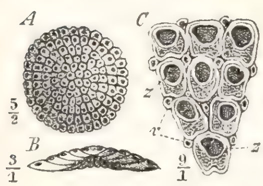


Fig. 16.

Fig. 13—16. Fossile Cheilostomata.

Fig. 13. Membranipora †bipunctata Schafh. Ober-Oligocän, Tertiär; Astrup bei Osnabrück. r verkalkte Zellwände, o Mündungen. Vergrößert. Aus Steinmann.

Fig. 14. Lepralia †coccinea Johnst. Miocän, Tertiär; Eisenstadt, Ungarn. a Avikularien neben der Zellmündung, o Oöcium. Vergrößert. Aus Zittel.

Fig. 15. Cellepora † conglomerata Goldf. Ober-Oligocän, Tertiär; Astrup bei Osnabrück. Stock und vergrößerte Oberfläche mit Ansatzstellen von Avikularien neben den Mündungen. Aus Zittel.

Fig. 16. Lunulites †cretacea d'Orb. Senon, Obere Kreide; Meudon, Frankreich. A von oben, B Axialschnitt, C Oberfläche stark vergrößert. z Zoöcien, v Vibrakelansätze. Aus Steinmann.

2f) Subordo Ctenostomata Busk. (Fig. 17, 18). Unter-Silur bis Devon? Tertiär. Jetzt.

Den stolonaten Ctenostomen mit membranösen oder chitinösen Zoöcien, deren Mündung von einem Borstenkranz umgeben ist, zählen Ulrich und Bassler Reste, meist Eindrücke kolonienbildender Organismen auf der Oberfläche von Fossilstücken zu, die als †Rhopalonaria Ulr. und B., †Vinella Ulr., †Allonema Ulr. und B., †Ascodictyon Nich. und Eth. beschrieben sind und zum Teil mit dem rezenten Arachnidium und Walkeria verglichen wurden. Manche als Terebripora d'Orb. beschriebenen Eindrücke und Bohrgängchen könnten mit ebensoviel Recht oder Unrecht als fossile Ctenostomen gedeutet werden.

3. Geologische Bedeutung der Bryozoen. Die zeitliche Verbreitung der einzelnen



Fig. 17.



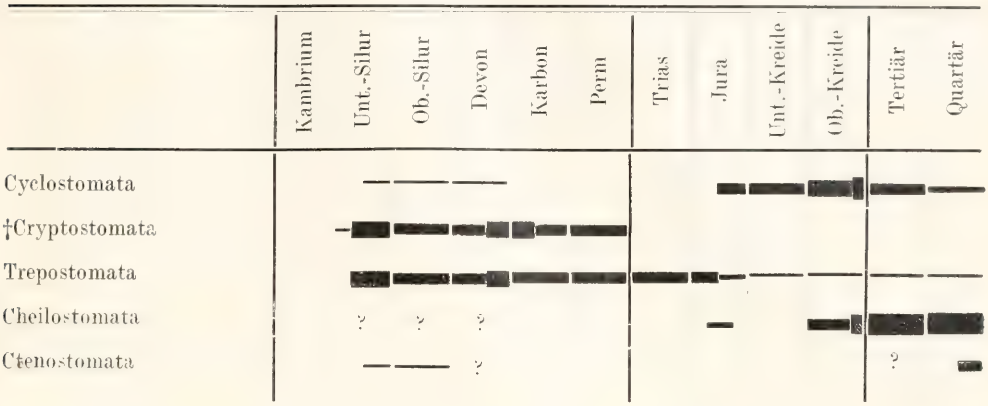
Fig. 18.

Fig. 17, 18. Fossile Ctenostomata.

Fig. 17. †Ascodictyon siluriense Vine. Wenlock, Ober-Silur; England. 9 fach vergrößert. Nach Bassler.

Fig. 18. †Rhopalonaria attenuata Ulr. u. B. Rochester shale, Ober-Silur; New York. Nach Bassler.

Unterordnungen der Gymnolaemata und deren relativer Anteil an der Zusammensetzung der Bryozoenformen in den verschiedenen geologischen Formationen soll durch die beigegebene Tabelle erläutert werden. Dazu sei bemerkt, daß Canu, Gregory und andere bei genauester Unterscheidung der Arten den Bryozoen auch einen wesentlichen Wert als „Leitfossilien" beimessen wollen.



Die Bryozoen der Vorzeit finden sich vornehmlich in Kalken und Mergeln, in manchen Tonen, seltener in sandigen Gesteinen. Sehr reich an Bryozoen sind die Kalke und Mergel des baltischen und englischen Silur, des Unter- und Ober-Silur wie des jüngeren Devon Nordamerikas. Besonders reiche Bryozoenfaunen finden sich dann in der oberen Kreide, im Senon Norddeutschlands, der Gegend von Aachen, in Holland und Belgien, im Pariser Becken, in England. Im Tertiär sind namentlich einzelne Ablagerungen der nord- und südalpinen Gebiete, des Oligocän Norddeutschlands, der jüngsttertiäre „Crag" von England bryozoenreich.

Als Gesteinsbildner sind die Bryozoen mehrfach von Bedeutung. Besonders bekannt sind die dolomitischen Bryozoenriffe aus dem Zechstein Thüringens, an deren Aufbau namentlich die cryptostomen †Acanthocladia und †Fenestella beteiligt sind. Der senone „Kreidetuff" von Maestricht, die glaukonitischen, sandigen Mergel im Oligocän von Astrup und Bünde bestehen großenteils aus zerriebenem Bryozoenmaterial.

In Uebereinstimmung mit dem heutigen Verhalten der meisten Bryozoen sind die bryozoenführenden Gesteine als Sedimente der Flachsee zu erkennen.

Wenn die Bryozoen der Vorzeit den lebenden klimatologisch gleich zu setzen wären, wenn sie also Meere gemäßigter und kälterer Zonen bevorzugten, so ergäbe das beachtenswerte Rückschlüsse auf die Temperaturbedingungen von Korallriffbildungen, z. B. im Silur und Devon, die häufig mit Bryozoen vergesellschaftet oder in den gleichen geographischen Regionen vorkommen.

Literatur. **K. A. v. Zittel**, *Grundzüge der Paläontologie, I. Invertebrata. 3. Aufl., 1910 (Zusammenstellung S. 249. 250).* — **R. S. Bassler**, *The Bryozoan Fauna of the Rochester Shale. U. S. Geol. Surv. Bull. 292, 1906.* — **Derselbe**, *The Structural Features of Homotrypa. Proc. U. St. Nat. Mus. Washington, Bd. 26, 1903.* — **K. Beutler**, *Beitrag zur Kenntnis der Bryozoenfauna der älteren Tertiärschichten des südlichen Bayerns. Paläontogr. Bd. 54, 1908.* — **F. Canu**, *Les Bryozoaires foss. d. terr. tert. d. Sudouest d. l. France. Bull. Soc. géol. Fr. S. 4, Bd. 6, 1906, Bd. 8, 1908.* — **E. R. Cumings**, *Development of some paläozoic Bryozoa. Am. Journ. Sci. Ser. 4, Bd. 17 (167), 1904.* — **Derselbe**, *Development of Fenestella. ibidem. Ser. 4, Bd. 20 (180), 1905.* — **A. Hennig**, *Gotlands Silur Bryozoer. Ark. f. Zool. Stockholm, Bd. 4, 1908.* — **W. D. Lang**, *The jurass. forms of the gen. Stomatopora and Proboscina. Geol. Mag. Dec. 5, Bd. 1, 1904.* — **E. O. Ulrich und R. S. Bassler**, *A Revision of the palaeozoic Bryozoa. I. Ctenostomata. II. Trepostomata. Smiths. misc. Coll. Bd. 45, 1904, Bd, 47, 1904.* — **Dieselben**, *Bryozoa. Maryland Geol. Surv. 1904.*

J. F. Pompeckj.

Buff

Heinrich Ludwig.

Geboren am 23. August 1828 zu Siegen, gestorben am 2. Dezember 1872 als Professor der Chemie zu Prag, hat sich durch Experimentalarbeiten im Gebiete der organischen Chemie und durch theoretische Untersuchungen in physikalisch-chemischer Richtung betätigt, auch ein kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie herausgegeben.

E. von Meyer.

Buffon

George Louis Leclerc, Graf von.

Geboren am 7. September 1707 zu Montbard in der Bourgogne; gestorben am 16. April 1788 zu Paris. Er studierte zuerst in Frankreich und dann in England unter Newton, der ihn zu mehreren mathematischen Arbeiten anregte, die ihm die Mitgliedschaft der Akademie der Wissenschaften eintrugen. Als er 1739 zum Intendanten des königlichen Gartens ernannt wurde, wandte er seine Tätigkeit vorzugsweise der Naturgeschichte zu. Er vertrat im Gegensatze zu Linné, der die Systematik und Klassifikation in den Vordergrund stellte, die Naturbeschreibung in nicht streng methodischer Weise. Er legte namentlich Wert auf die Schilderung der äußeren Erscheinung, der Lebensgewohnheiten und der Eigentümlichkeiten der Tiere. Das Bild Buffons ist lange Zeit durch seine Polemik gegen Linné verdunkelt worden. Seine Schilderungen der Organismenwelt jedoch haben ihn zum ersten Prosaschriftsteller Frankreichs gemacht und sind für die ganze Folgezeit mustergültig gewesen. Der Zoologie hat er unvergleichliche Dienste durch Popularisierung und die vollendete Form, in der er veröffentlichte, geleistet. Das Erscheinen seiner Naturgeschichte erregte in ganz Europa Aufsehen; es war sein Werk, daß die Naturgeschichte während der französischen Revolution kaum eine Unterbrechung erfuhr. Dauberton, ein Arzt, ergänzte Buffon, dessen Augenlicht sehr schwach war, durch sorgfältige Beschreibungen von Habitus und Anatomie der höheren Tiere und namentlich durch eine eingehendere Vergleichung der Skelette der Säugetiere, als es bisher üblich war.

Buffon war auch Naturphilosoph und hat versucht die Tierwelt dem Weltganzen als Teilerscheinung einzugliedern. Ausgehend vom feurigen Zustand der Erde, entwarf er eine Entstehungsgeschichte derselben, die auf die Geologie revoltierend wirkte. Auf dem Schauplatz der Erdoberfläche entwarf er die erste ins Große gehende Uebersicht der Fauna, insbesondere der kontinentalen, deren Charakter er festlegte und auf erdgeschichtliche Erscheinungen zurückführte. Er war Anhänger der Urzeugung aus kleinsten organisierten Teilen, die auch als Ueberschuß der Nahrung der erwachsenen Organismen zu Zeugungsstoffen werden sollten. Er wurde damit zum Epigenetiker und Vorgänger von C. Fr. Wolff.

Von seinen zahlreichen Arbeiten seien nur genannt: Histoire naturelle, 3 Bde., 1749; Epoques de la nature, 1778; Histoire naturelle, générale et particulière, 36 Bde., Paris 1749 bis 1788.

Literatur. *Buffon sa famille, ses collaborateurs et ses familiers par Henry de Buffon, Paris 1863. — Biographie von Lebasteur in Collection des Classiques populaires, Paris 1859.*

W. Harms.

Bunsen

Robert Wilhelm.

Geboren am 31. März 1811 zu Göttingen, wo sein Vater Professor und Universitätsbibliothekar war, gestorben am 16. August 1899 in Heidelberg. Bunsen war 1833 Privatdozent in Göttingen, seit 1836 in Kassel an der Polytechnischen Schule, 1838 in Marburg und seit 1852 in Heidelberg, nach kaum einjähriger Tätigkeit in Breslau. Ueber sein Leben und Wirken gibt die schöne Erinnerungsschrift von Curtius besten Aufschluß (Journal f. prakt. Chemie **61** 381 ff.). Fast in allen wichtigen Zweigen der Chemie hat Bunsen bahnbrechend gewirkt. Seine Arbeiten über organische Arsenverbindungen (1837 bis 1843) dienten zur festeren Begründung der Radikaltheorie. Seine Methoden der Gasanalyse (Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857) sind vorbildlich geworden und geblieben; in zahlreichen Fällen haben sie zur Lösung wichtiger Fragen gedient. Die Analyse fester und flüssiger Stoffe verdankt ihm größte Bereicherungen, so durch seine Flammenreaktionen, Trennung verschiedener Elemente voneinander, Untersuchungen von Cer- und Platin-Verbindungen u. a. Als größte Ruhmestat gilt seine mit Gustav Kirchhoff gemachte und glänzend ausgebaute Entdeckung der Spektralanalyse (1859). Schöne Ergebnisse physikalisch-chemischer Forschungen enthalten seine Untersuchungen über das Verhalten von Gasen (Diffusion, Absorption), über die Wirkungen des Lichtes (gemeinsam mit Roscoe). Die Konstruktion des nach ihm genannten galvanischen Elementes, mit dessen Hilfe er Magnesium, Aluminium, Natrium, Lithium isolierte, gehört schon der Marburger Zeit an. Ferner sind seine Arbeiten aus dem Bereiche der mineralogischen und geologischen Chemie von großer Bedeutung gewesen; die frühesten dieser Untersuchungen sind durch seine isländische Reise 1846 veranlaßt worden. Als ausgezeichneter Lehrer hat Bunsen besonders im Gebiete der anorganischen und analytischen Chemie außerordentlich fruchtbar gewirkt, wie sich aus der großen Zahl von Schülern ergibt, die ihn als ihren Lehrer hoch verehrt haben.

E. von Meyer.

Burmeister

Hermann.

Geboren am 15. Januar 1807 zu Stralsund; gestorben am 2. Mai 1892 in Buenos-Aires. Er studierte von 1826 an in Greifswald und Halle Medizin und widmete sich mit Vorliebe zoologischen Arbeiten. Nach Vollendung seiner Studien wurde er Lehrer am Kgl. Realgymnasium in Berlin und habilitierte sich für Zoologie an der dortigen Universität. 1837 ging er als außerordentlicher Professor nach Halle, wo er 1842 Ordinarius wurde. 1848 wurde er in die deutsche Nationalversammlung gewählt, wo er zur äußersten Linken gehörte. In den folgenden Jahren 1850—1852 bereiste er Brasilien und 1856 von Montevideo aus den Staat Uruguay und den Norden Argentiniens. Er überschritt 1859 die Anden und kehrte 1860 über Kuba nach Deutschland zurück. Schon 1861 siedelte er nach Buenos-Aires über, um eine Professur und die Direktion des von ihm gegründeten Naturhistorischen Museums zu übernehmen. 1870 wurde er Kurator der neugegründeten Universität Cordova, gab aber diese Stellung bald wieder auf.

Seine Arbeiten bewegten sich zuerst vorwiegend auf entomologischem Gebiete, später beschäftigte er sich mehr mit osteologischen und paläontologischen Fragen. Daneben schuf er auch Werke von allgemeiner Bedeutung. Von seinen Schriften seien erwähnt: Grundriß der Naturgeschichte, Berlin 1833, 10. Aufl. 1868; Zoologischer Handatlas, ebenda 1835 bis 1843, 2. Aufl. von Giebel 1858 bis 1860; Handbuch der Entomologie, ebenda 1832 bis 1855, Bd. I bis V; Genera insectorum, ebenda 1838 bis 1846, Heft 1 bis X; Geschichte der Schöpfung, Leipzig 1843, 7. Aufl. 1867, 2. Abdruck 1872; Die Organisation der Trilobiten, Berlin 1843; Die Labyrinthodenten, Berlin 1849 bis 1850, Teil I bis III; Der fossile Gavial von Boll; Mit d'Alton, Halle 1854; Reise nach Brasilien, Berlin 1853; Landschaftliche Bilder Brasiliens, Berlin 1853; Systematische Uebersicht der Tiere Brasiliens, Berlin 1854 bis 1856; Erläuterungen zur Fauna Brasiliens, Berlin 1857; Reise durch die La Plata-Staaten, Halle 1861, 2 Bde.; Physikalische Beschreibung der Argentinischen Republik. Buenos-Aires und Halle 1875, Bd. I, die Geschichte der Entdeckung und geographische Skizze des Landes enthaltend; Die fossilen Pferde der Pampasformation, ebenda 1875. Auch gab er die Annales del Museo nacional de Buenos-Aires heraus.

Literatur. *Nekrolog von* ***Taschenberg*** *in der Leopoldina 1893. — Allgem. Deutsch. Biogr. Bd. 47, 1913.* ***F. Ratzel.***

W. Harms.

Büsserschnee.

Firnschnee, der besonders in tropischen Gebieten durch die Sonnenbestrahlung in bizarren Formen ausgeschmolzen wurde, so daß das Firnfeld von ferne den Eindruck einer Büßerprozession macht (vgl. den Artikel „Eis").

Butlerow
Alexander.

Geboren am 6. September 1828, gestorben am 17. August 1886 als Professor an der Universität Petersburg, hat ausgezeichnete, besonders synthetische Untersuchungen im Gebiet der organischen Chemie ausgeführt. Durch sein 1868 in deutscher Sprache erschienenes vortreffliches Lehrbuch der organischen Chemie hat er, ein Vorkämpfer der Kohlenstoff-Verkettungslehre, der er den Namen Strukturtheorie gab, einen tiefgehenden Einfluß auf die Entwickelung und Ausbreitung dieser Lehre geübt.

E. von Meyer.

C.

Cagniard de la Tour

Charles.

Geboren am 31. März 1777 in Paris, gestorben ebenda am 5. Juli 1859. Er war Ingénieur-Géographe, später im Ministerium des Innern angestellt, seit 1851 war er Mitglied der Akademie. Bekannt ist sein Name vor allem durch die von ihm konstruierte Sirene geworden, den ersten mechanischen Zähler von Tonschwingungen, den er 1819 herstellte. Cagniard de la Tour ist wesentlich Akustiker, hat sich aber auch auf anderen Gebieten der Physik betätigt; 1809 gab er eine Heißluftmaschine an.

E. Drude.

Cahours

August.

Geboren am 2. Oktober 1813 zu Paris, gestorben daselbst 17. März 1891 als Professor an der École polytechnique und als Münzwardein, hat besonders die organische Chemie durch vielseitige Untersuchungen, z. B. über verschiedene Säuren, über metallorganische Verbindungen usw. bereichert, die größtenteils in den Ann. chim. phys. und den Comptes rendus veröffentlicht sind. Er hat auch ein umfangreiches Lehrbuch der allgemeinen Chemie herausgegeben (Paris 1875 bis 1878).

E. von Meyer.

Caldera.

Caldera ist die Bezeichnung für den weiten alten Kraterkessel, in welchem sich bei zusammengesetzten Vulkanen der neue Kraterberg erhebt (vgl. den Artikel „Vulkanismus").

Caledonisches Gebirge.

So heißt ein vordevonisches Faltengebirge, dessen Spuren hauptsächlich in Irland, Schottland und Skandinavien sichtbar sind (vgl. den Artikel „Gebirgsbildung").

Camarius

Rudolph Jakob.

Er wurde geboren am 17. Februar 1665 in Tübingen, studierte daselbst von 1677 ab Sprachen und Philosophie, von 1682 ab besonders Medizin und Naturwissenschaften. Im Jahre 1685 begab er sich auf Reisen, die ihn zunächst durch Süddeutschland, in den beiden folgenden Jahren aber nacheinander durch Westdeutschland nach Holland, England, Frankreich und Italien führten. Ueberall trat er mit den namhaftesten Gelehrten in Verbindung. 1687 bald nach seiner Rückkehr, promovierte er in Tübingen, 1688 wurde er dort außerordentlicher Professor der Medizin und Inspektor des Gartens der Medizinalpflanzen, und ein Jahr später ebendaselbst ordentlicher Professor der Naturgeschichte. 1695 übernahm er als Nachfolger seines Vaters eine medizinische Professur an derselben Universität. In dieser Stellung wirkte er bis zu seinem am 11. Sept. 1721 in Tübingen erfolgten Tode.

Er ist berühmt geworden durch seine Entdeckung der Sexualität der Pflanzen, über die er nach einigen kleineren Mitteilungen vor allem in seiner Schrift „Epistola ad D. Mich. Bern. Valentini de sexu plantarum" (Tübingen 1694, 110 S.) ausführlich berichtete. Er zeigte hierin durch Versuche mit dem zweihäusigen Bingelkraut (Mercurialis annua), daß nur unter Mitwirkung des Blütenstaubes keimfähige Samen gebildet werden. Die gleiche Beobachtung machte er am Maulbeerbaum, dem Ricinus, dem Spinat u. a. Zur Erläuterung seiner Versuche gibt er eine ausgezeichnete Beschreibung des Blütenbaues. Diese und die übrigen botanischen Schriften des Camerarius wurden von Joh. Chr. Mikan (Opuscula botanici argumenti) gesammelt und herausgegeben (Prag 1797).

Literatur. *Memoria Camerariana (Acta Acad. Leopoldin. Nat. Cur.), Bd. I, 1727, Append. S. 165 bis 183.*

W. Ruhland.

Candolle

Alphonse Louis Pierre Pyramus de.

Er wurde am 27. Oktober 1806 in Paris geboren als Sohn von Augustin Pyrame de Candolle. Er studierte von 1822 ab in Genf Philosophie und Naturwissenschaften, insbesondere Botanik, vor-

übergehend auch Jura, worin er auch promovierte, 1835 wurde er daselbst als Nachfolger seines Vaters ordentlicher Professor der Botanik, eine Stellung, die er infolge politischer Strömungen im Jahre 1850 aufgeben mußte. Er starb in Genf am 4. April 1893. A. de Candolle hat die bedeutenden Sammlungen seines Vaters sowie dessen großen „Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis" fortgesetzt, für den er auch selber eine sehr große Anzahl von Familien monographisch bearbeitete. Von diesen sei hier nur die erste, die über die Campanulaceen (Paris 1830, später nochmals im Prodromus Band VII 1839) erwähnt. Zur Ergänzung des Prodromus, in welchem nur die Bearbeitung der Monokotylen fehlte, gab er von 1878 bis 1891 (Paris) mit seinem Sohne Casimir die „Suites au Prodromus" heraus. Von hoher Bedeutung ist seine Tätigkeit auf dem Gebiete der Pflanzengeographie geworden, sein Hauptwerk Géographie botanique raisonnée ou exposition des faits principaux et des lois concernant la disposition géographique des plantes de l'époque actuelle (1855) zeigt im Titel seine Tendenz, speziell die geologischen Faktoren fanden hier zum ersten Male eine eingehende Würdigung. Zu seinen besonderen Verdiensten gehören auch seine Arbeiten über Kulturpflanzen, von denen hier nur ein zusammengefaßtes Werk Origine des plantes cultivées (Paris 1883) erwähnt sei. Zu vergessen sind schließlich auch nicht seine Bestrebungen um eine einheitliche Nomenklatur, die u. a. auf Kongressen hervortraten.

Literatur. ***A. Engler,*** *In Berichte der Deutsch. Botan. Gesellschaft, Bd. 11, 1893, S. 46 bis 61.*

W. Ruhland.

Candolle
Augustin-Pyramus de.

Er wurde am 4. Februar 1778 in Genf geboren, siedelte 1796 nach Paris zum Studium der Botanik über, wo er sehr bald darauf durch botanische Arbeiten die Aufmerksamkeit der dortigen Akademie erregte, 1804 begann er seine botanische Lehrtätigkeit am Collège de France. Von 1806 bis 1812 bereiste er zu floristischen Studien im Auftrag der Regierung Frankreich und Italien. Da es ihm nicht geglückt war, den durch Adansons Tod freigewordenen Platz in der Akademie zu erhalten, trat er 1808 eine Professur in Montpellier an, die ihm schon ein Jahr vorher übertragen worden war. Infolge politischer Verhältnisse gab er diese Stellung bald wieder auf und siedelte 1816 nach Genf über, wo für ihn eine Professur für Naturgeschichte und ein botanischer Garten gegründet wurde. Dort war er noch besonders um die Vergrößerung seines berühmten Herbars bemüht. Er starb am 9. September 1841 in Genf. De Candolle war vorzugsweise beschreibender Systematiker. Sein Hauptwerk in dieser Richtung ist der große Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis (Paris Bd. I 1824; II 1825; III 1828; IV 1830; V 1836; VI 1837; VII 1838/39), der von seinem Sohne u. a. später (bis 1873) auf 17 Bände ergänzt wurde. Es stellt die Zusammenziehung eines auf breiterer Grundlage begonnenen Werkes, des Regni vegetabilis systema naturale dar, von dem nur 2 Bände (Paris 1818 bis 21) erschienen sind. Als seine wichtigste floristische Arbeit kann die Flore française gelten (Paris 1805 bis 1815, 6 Bände), die, obwohl als 3. Ausgabe der Lamarckschen Flora erschienen, doch durchaus sein eigenes Werk darstellt. Auch auf anderen Gebieten hat P. de Candolle Hervorragendes geleistet, insbesondere in der äußeren Morphologie oder Organographie, der Physiologie und der Pflanzengeographie. In dieser Beziehung seien aus seinen zahlreichen Publikationen noch genannt: Theorie élémentaire de Botanique (Paris 1813, 2. Aufl. 1844 von seinem Sohne, deutsch von Sprengel, Leipzig 1820 2 Bde.), die Organographie végétale (Paris 1827 2 Bde.), Physiologie végétale (Paris 1832 3 Bde, deutsch von Röper, Stuttgart 1833 bis 1835), Essai élémentaire de Géographie botanique (Artikel aus Dictionnaire des sciences naturelles Bd. 18 1820).

Literatur. ***De la Rive,*** *A.-P. Decandolle. Sa vie et ses travaux. Paris und Genf. 1851. — Mémoires et souvenirs de A.-P. de Candolle écrits par lui-même. Herausg. von seinem Sohne. Ebendort 1862. —* ***Flourens,*** *Éloge historique etc. Paris 1842. —* ***Dunal,*** *Éloge etc. Montpellier 1842.*

W. Ruhland.

Cannizaro
Stanislao.

Geboren am 13. Juli 1826 zu Palermo, gestorben am 10. Mai 1910 zu Rom, wo er seit 1871 eine Zierde der Universität war (früher in Alessandria, Genua, Palermo). Er hat durch Wiederbelebung der in Vergessenheit geratenen Avogadroschen Molekulartheorie in seinem 1858 italienisch geschriebenen Sunto di un corso di filosofiochimica tiefsten Einfluß geübt auf die Entwickelung der Chemie seit 1860. Der von den bedeutendsten Chemikern besuchte Karlsruher Kongreß gab ihm dazu beste Gelegenheit (vgl. C. Englers Bericht in der Festschrift zum Jubiläum des Großherzogs Friedrich von Baden, S. 331). Seine Experimentaluntersuchungen betrafen hauptsächlich Abkömmlinge des Benzols, in letzterer Zeit das im Wurmsamen vorkommende Santonin und seine Abkömmlinge.

E. von Meyer.

Cañone.

So heißen in Nordamerika tiefe, schluchtartig in das horizontal gelagerte Gebirge eingeschnittene Täler. Das Canon des Coloradoflusses ist 1500—2000 m tief. Die Canone kommen hauptsächlich in niederschlagarmen Gebieten vor (vgl. den Artikel „Flüsse").

Carbocyklische Systeme

siehe den Artikel „Isocyklische Systeme".

Carbonsäuren.

So heißen die durch eine oder mehrere Carboxylgruppen $C{=O \atop -OH}$ charakterisierten organischen Säuren (vgl. dazu die Artikel „Fettsäuren", „Benzolgruppe", „Naphtalingruppe" usw.).

Cardano

Hieronymo.

Geboren am 24. September 1501 in Pavia, gestorben am 21. September 1576 in Rom. Er studierte in Pavia und Padua, wurde 1534 Professor der Mathematik in Mailand, 1559 Professor der Medizin in Pavia, 1570 siedelte er nach Rom über. Um die eigene astrologische Vorherbestimmung seines Todesjahres wahr zu machen, soll Cardano freiwillig Hungers gestorben sein. Seine Arbeiten liegen auf mathematischem und medizinischem Gebiet. Unter dem Namen der Cardanischen Regel ist seine Formel zur Lösung von Gleichungen 3. Grades bekannt; ebenso stammt von ihm der Cardanische Ring, der als Cardanische Aufhängung und Cardanisches Gelenk vielfache Anwendung findet.

E. Drude.

Carnot,

Nicolas Léonard Sadi.

Geboren am 1. Juni 1796 in Paris, gestorben daselbst am 24. August 1832. Er trat 1812 in die polytechnische Schule in Paris ein, gehörte 1814 bis 1828 dem Geniekorps an, wurde aber seiner politischen Gesinnung wegen erst 1826 zum Kapitän befördert. Carnot ist als einer der Begründer der mechanischen Wärmetheorie anzusehen; sein Satz, daß die in der Dampfmaschine geleistete Arbeit der Menge der aus dem Kessel in den Kondensator überfließenden Wärme proportional sei, und daß Wärme nur Arbeit leisten könne beim Uebergang von einem wärmeren in einen kälteren Körper, der Carnotsche Satz, wird mit der von Clausius ihm gegebenen Korrektion der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt.

E. Drude.

Caro

Heinrich.

Geboren am 13. Februar 1834 in Mannheim, gestorben am 11. September 1910 in Dresden, ist durch seine tief eingreifenden Arbeiten einer der größten Förderer der seit Ende der 60er Jahre mächtig aufblühenden deutschen Farbstoffindustrie geworden. Angeregt durch die schöpferische Tätigkeit und den persönlichen Einfluß eines A. W. Hofmann, P. Grieß, W. H. Perkin, hat Caro neben bahnbrechenden technischen Leistungen auch hervorragende wissenschaftliche Untersuchungen ausgeführt. Ueber sein Leben und glänzendes Wirken verbreitet sich ein von C. Duisberg liebevoll zusammengestelltes Gedenkblatt in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1911 S. 1057 ff.

E. von Meyer.

Carus

Carl Gustav.

Geboren am 3. Januar 1789 in Leipzig, gestorben am 28. Juli 1869 in Dresden, hat sich sowohl als Gelehrter als auch als bildender Künstler einen Namen gemacht. Er wandte sich zunächst der Gynäkologie zu und habilitierte sich für dieses Fach in Leipzig. Später ging er als Professor der Entbindungsanstalt und Direktor des kgl. sächsischen Hebammeninstituts nach Dresden. Sein wichtigstes Werk auf gynäkologischem Gebiete ist das „Lehrbuch der Gynäkologie", 2 Teile, 1820, welches bis zum Jahre 1838 drei Auflagen erlebte. Besonders erwähnt sei sein Verdienst um die Förderung der vergleichenden Anatomie, die er zum ersten Male nach Blumenbach als selbständige Disziplin behandelte. Seine Studien über die Gebiete der Naturwissenschaft, besonders der vergleichenden Anatomie und Anthropologie, legte er in dem Lehrbuch der Zootomie (Leipzig 1818) nieder, das 20 von ihm selbst radierte Kupfertafeln enthält. Auf seine zahlreichen Einzelarbeiten auf diesem Gebiete, so über Aszidien, den Kreislauf der Insekten, vergleichende Anatomie des Nervensystems, Homologie der Skeletteile, kann hier nicht eingegangen werden. Das gemeinsame Interesse für Morphologie, das er mit Goethe teilte, führte zu einem beachtenswerten Briefwechsel mit letzterem. Bekannt war Carus auch als Maler, im besonderen als Landschaftsmaler, auf welchem Gebiete er sich auch schriftstellerisch betätigte.

Literatur. *R. Burckhardt, Geschichte der Zoologie. Leipzig 1907, Allgem. Deutsch. Biographie, IV. Bd. 1876.*

W. Harms.

Carus

Julius Viktor.

Geboren am 25. August 1823 in Leipzig gestorben daselbst am 10. März 1903. Studierte seit 1841 in Leipzig Medizin und wurde 1849 Konservator des vergleichend-anatomischen Museums in Oxford. Er ließ sich 1851 in Leipzig nieder und wurde 1853 zum Professor der vergleichenden Anatomie und Direktor der zootomischen Sammlung ernannt. 1873 und 1874 hielt er Vorlesungen an der Universität Edinburg über Zoologie in Vertretung von Wyville Thompson. Besonderes Verdienst erwarb sich Carus neben seinen speziellen Studien durch seine Geschichte der Zoologie (München 1871), wo er zum ersten Male den Entwickelungsgang der noch jungen Wissenschaft darlegte. Auch als meisterhafter Uebersetzer, so namentlich der Werke Darwins und Spencers, der Physiologie von Lewes (Leipzig 1860) und dessen

Aristoteles (daselbst 1866) hat er Wesentliches zur Förderung der Zoologie beigetragen und ihn zum wichtigsten Bindegliede zwischen deutscher und englischer Zoologie gemacht. Seit 1878 gab er den Zoologischen Anzeiger heraus, der noch heute unter der Redaktion von E. Korschelt als einziges Organ dieser Art weiterbesteht. Wichtig auch noch für unsere Zeit ist die übersichtliche Zusammenstellung der zoologischen Literatur in der Bibliotheca zoologica, die er 1861 in 2 Bänden in Leipzig mit Engelmann herausgab. — Weitere Schriften sind noch: Zur näheren Kenntnis des Generationswechsels, Leipzig 1849; System der tierischen Morphologie, daselbst 1853; Icones zootomicae, daselbst 1857; Ueber die Wertbestimmung zoologischer Merkmale, daselbst 1854; Ueber die Leptokephaliden, daselbst 1861; Handbuch der Zoologie (mit Gerstäcker), daselbst 1863; Prodromus faunae mediterraneae, daselbst 1885 bis 1893, 2 Bände.

Literatur. ***Burckhardt,*** *Geschichte der Zoologie. Leipzig 1907.*

W. Harms.

Cauchy
Augustin Louis.

Geboren am 21. August 1789 in Paris, gestorben am 23. Mai 1857 in Sceau bei Paris. Cauchy war Lehrer an der polytechnischen Schule in Paris, lebte nach der Revolution längere Zeit in Prag als Lehrer des Herzogs von Bordeaux, wurde, nach Paris zurückgekehrt, bei den Jesuiten Mathematiklehrer und 1846 Professor der mathematischen Astronomie an der Pariser Universität. Schon 1816 hatte die Pariser Akademie ihn zu ihrem Mitglied ernannt. Cauchy ist außergewöhnlich produktiv gewesen, ' die Comptes rendues enthalten mehr als 500 Aufsätze und Briefe von ihm. Durch sein Mémoire sur la théorie des ondes" förderte er die Wellentheorie des Lichtes. Gemeinsam mit Bolzano gilt er als Begründer der Funktionentheorie. Seine gesammelten Werke wurden 1882 von der Pariser Akademie herausgegeben.

Literatur. ***Valson,*** *La vie et les travaux du baron C., Paris 1868.* — ***Studnicka,*** *A. C. als Begründer der Determinantentheorie, Prag 1876.*

E. Drude.

Cavendish
Henry.

Geboren am 10. Oktober 1731 in Nizza, gestorben am 24. Februar 1810 in London. Er war der Sohn von Lord Cavendish; durch den Tod eines Oheims zu bedeutendem Vermögen gelangt, lebte er als Privatmann und widmete sich den Wissenschaften, insbesondere der Chemie. 1766 erkannte er Kohlensäure und Wasserstoff als besondere Gase, bestimmte das spezifische Gewicht derselben und gab die ersten Begriffe der chemischen Aequivalenz. In seinen Arbeiten über die atmosphärische Luft (1783 bis 1788) zeigte er deren konstante Zusammensetzung, und beobachtete, daß beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft Salpetersäure gebildet wird. 1798 bestimmte er die mittlere Dichtigkeit der Erde. Seine Electric researches wurden von Maxwell herausgegeben.

Literatur. ***Wilson,*** *Life of Henry Cavendish, London 1852.*

E. Drude.

Celsius
Anders.

Geboren am 27. November 1701 in Upsala, gestorben am 25. April 1744 ebenda. Celsius wurde 1730 Professor der Astronomie in Upsala. 1732 unternahm er eine Reise nach Paris, um mit den dortigen Astronomen wegen Bestimmung der Gestalt der Erde in Verbindung zu treten. 1736 wurde ihm und Maupertuis die Messung des Meridianbogens zwischen Tornea und Pello in Westbottnien von der französischen Regierung übertragen. 1740 erbaute er die Sternwarte in Upsala, zu deren Direktor er ernannt wurde. Celsius hat Messungen über die Intensität des Lichts und Beobachtungen über das Nordlicht veröffentlicht, auch gab er eine Theorie der Jupitermonde. In weiteren Kreisen bekannt wurde sein Name durch die von ihm vorgeschlagene 100teilige Thermometerskala.

Literatur. ***Hopken,*** *Eloge funèbre d'André Celsius, Stockholm 1746.*

E. Drude.

Cephalopoda.
Kopffüßer. Kraken. Tintenfische. Tintenschnecken.

1. Allgemeine Gliederung des Körpers. 2. Anatomie: a) Die Haut. b) Die innere Schale. c) Knorpelskelett und Muskulatur. d) Das Nervensystem. e) Die Sinnesorgane. f) Der Darmkanal. g) Das Gefäßsystem. h) Die Kiemen. i) Die Nieren. k) Das Cölomsystem (Geschlechtsorgane). 3. Entwickelungsgeschichte. 4. Systematik. 5. Oekologie.

Die Cephalopoden[1]) sind seit Cuvier eine Klasse der Mollusken und werden allgemein als die höchstentwickelte derselben betrachtet — es ist aber zu betonen, daß sie außerdem diejenige ist, welche den Typus am vollständigsten und reinsten wiedergibt. Sie ist wohl die erste unter den wirbellosen Tieren, welche ein wissenschaftliches Interesse auf sich gezogen hat. Schon Aristoteles stu-

[1]) Der vorliegende Artikel gründet sich auf ausgedehnte Untersuchungen, die in der „Fauna und Flora des Golfes von Neapel" veröffentlicht werden sollen. Die zum Teil neuen und von älteren abweichenden Angaben und Auffassungen können hier nicht näher begründet werden; es sei deshalb auf die später erscheinende Monographie der Klasse verwiesen.

dierte sie als scharf und richtig umschriebene Gruppe unter der Bezeichnung Malakia und besaß eine recht gründliche Kenntnis, nicht nur ihrer Systematik und Anatomie, sondern besonders auch ihrer Physiologie und Oekologie. Seine Feststellungen gingen der späteren Wissenschaft aber größtenteils verloren und so finden wir durch Linné (1735) einige Formen neben Seewalzen und Seesternen als Vermes mollusca, andere als Vermes testacea neben den beschalten Muscheln, Schnecken und Foraminiferen aufgeführt. Cuvier (1798) umgrenzte die Klasse wieder besser und wies ihr die richtige Stellung an; doch ließ er noch immer die gekammerten Schalen der Foraminiferen als Verwandte des Nautilus bestehen. Erst Dujardin (1835) erkannte diesen Irrtum und gab damit der Klasse ihre heutige Begrenzung.

Ihr Name rührt von Cuvier her und bezieht sich auf die eigentümlichen Kopfarme, die bei vielen Formen auch der kriechenden Bewegung dienen. Außerdem sind für die Cephalopoden das trichterförmige Schwimmorgan (Fig. 1 Tr), die außerordentlich dotterreichen Eier, sowie für die älteren Formen die gekammerte Schale charakteristisch (Fig. 3).

Die Cephalopoden stellen seit dem Beginn der geologischen Zeitrechnung neben Gastropoden und Lamellibranchiern einen wesentlichen Bestandteil der marinen Tierwelt dar; man zählt etwa 8000 ausgestorbene und 400 lebende Arten. Die ersteren gehören größtenteils in die heute nur noch durch Nautilus vertretene Gruppe der Tetrabranchiaten, welche in den älteren Formationen überhaupt allein vertreten ist und auch morphologisch als die ursprüngliche gegenüber den lebenden Dibranchiaten erscheint.

Die Cephalopoden werden an vielen Küsten mit Angeln und Netzen gefischt und bilden mancherorts z. B. in Italien ein beliebtes Nahrungsmittel. Technische Verwendung finden zum Teil heute nach die Schalen von Nautilus (Perlmutter) und Sepia (Os sepiae) (die erstere auch als Schmuckgegenstand) und die sogenannte Tinte der gemeinen Sepia (als Farbstoff).

Die Schalen der ausgestorbenen Formen besitzen ein besonderes Interesse für die geologische Wissenschaft zur Bestimmung des relativen Alters der Erdschichten („Leitfossilien"). Die lebenden Arten dagegen — besonders die der Octopoden — haben für die vergleichende Physiologie eine große Bedeutung gewonnen wegen der Mannigfaltigkeit ihrer vitalen Leistungen und der Lebenszähigkeit ihres Organismus und seiner isolierten Teile.

Wie die folgende Figur ergibt, schwankt die Körpergröße bedeutend; die kleinsten Cephalopoden (Fig. 1g) sind wenige Millimeter, die größten, vom Typus der Figur 1b mit Armen bis 18 m lang. Auf solche Riesencephalopoden dürften sich die bekannten Sagen vom „Kraken" beziehen.

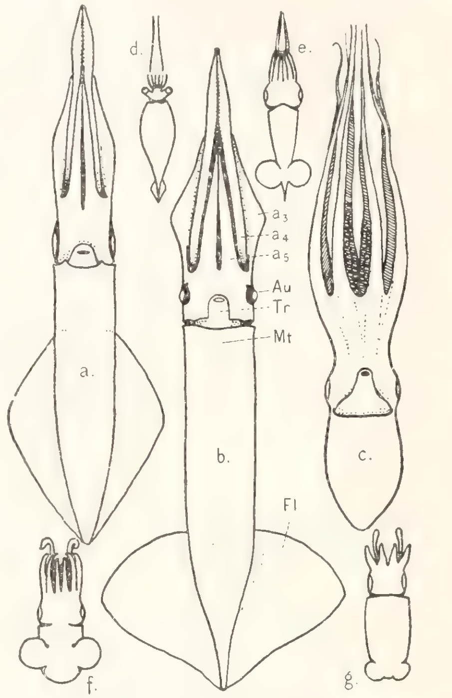


Fig. 1. Typen lebender dibranchiater Cephalopoden. a bis c in ventraler, d bis g in dorsaler Ansicht und schwimmender Stellung. a) Loligo vulgaris $^1/_4$ nat. Größe); b) Ommatostrephes bartrami (jugendlich) ($^1/_4$); c) Polypus vulgaris ($^1/_4$); d) Cristalloteuthis glacialis ($^1/_3$). Nach Chun; e) Pterygioteuthis Giardi ($^1/_2$). Nach Chun; f) Sepiola rondeletii ($^1/_2$); g) Idiosepius pygmaeus ($1^1/_2$). Nach Steenstrup. a_3 bis a_5 = Arme von der Dorsalseite her gezählt; au = Auge; Tr = Trichter; M = Mantel; Fl = Flossen.

1. Allgemeine Körpergliederung. Die Cephalopoden besitzen die für Mollusken charakteristischen Organe nicht nur in höherer Vollendung, sondern zum Teil auch in größerer Vollständigkeit und ursprünglicher Regelmäßigkeit der Anordnung als die übrigen Gruppen und sind dadurch geeignet, die Morphologie derselben in manchen Punkten zu erläutern. Wie bei typischen Gastropoden ist ein Vorder- und Hinterkörper wohl zu unterscheiden: Der erstere, Mund, Augen, Arme und Trichter tragend, ist als Kopffuß zu bezeichnen; der letztere stellt den vom Mantel umhüllten Eingeweidesack dar. Die ringförmige Spalte, welche beide scheidet, führt in die Mantelhöhle, einen

geräumigen Spaltraum zwischen Körper und Mantel.

Die Mantelöffnung wird durch den Trichterapparat eingeengt, welcher den Halsteil umgibt und aus 4 Teilen besteht: Ventral liegt das Trichterrohr (tr), dessen weite Oeffnung in die Mantelhöhle mündet; während die verengte nach außen führt. Verseitlich sieht man die Trichtertaschen (tt), welche nur nach der Mantelhöhle offen sind; im Nacken endlich findet sich ein Apparat, der eine auf Adhäsion beruhende Verbindung mit dem Mantel (und der Schale) herstellt (Fig. 3, nk). Diese Nackenverbindung wird bei Nautilus durch eine einfache Hautfalte, als Fortsetzung der Trichtertaschen, vermittelt, bei Dibranchiaten durch den sogenannten Nackenknorpel, auf dessen obere Fläche genau eine ebenfalls verknorpelte des Mantelrandes paßt. Aehnlich sind bei Dibranchiaten die Schließknorpel (sk) an der Ventralseite des Trichters gebaut, in die eine Erhebung des Mantels (sk_1) eingreift. An beiden Stellen kann die gelenkige Verbindung durch Verwachsung ersetzt werden (Fig. 1, f). Bei der Kontraktion der Mantelhöhle werden die Trichtertaschen, sowie der freie Innenrand des Trichterrohrs gegen den Mantel gepreßt, als Taschenventile einen völligen Verschluß herstellend, und so das Wasser durch das Trichterrohr nach außen gestoßen. Beim Einatmen wird umgekehrt die Trichteröffnung durch eine Klappe (Fig. 3, kl) verschlossen, und das Wasser strömt seitlich und ventral in die Mantelhöhle ein. Dieser Mechanismus arbeitet ununterbrochen (Atembewegungen) und stellt zugleich den Schwimmapparat dar, bei dem der Rückstoß des Wassers die treibende Energie liefert. Wird der Trichter rückwärts gebogen (Fig. 3, b), so schwimmt das Tier vorwärts und umgekehrt. Bei Nautilus ist die Funktion eine wesentlich andere: Der Mantel ist häutig und adhäriert an der Schale (Fig. 3, a); daher muß die Kontraktion der Mantelhöhle durch Rückzug des ganzen Körpers in die Schale, oder die eigene Muskulatur des (sehr großen) Trichters erfolgen. Der letztere bildet auch kein geschlossenes Rohr, sondern wird aus 2 seitlichen Lappen dütenförmig zusammengelegt. Ein ähnlicher Zustand besteht vorübergehend bei den Embryonen der Dibranchiaten, deren Trichterrohr dann durch Verwachsung der Lappen gebildet wird (Fig. 12 und 14).

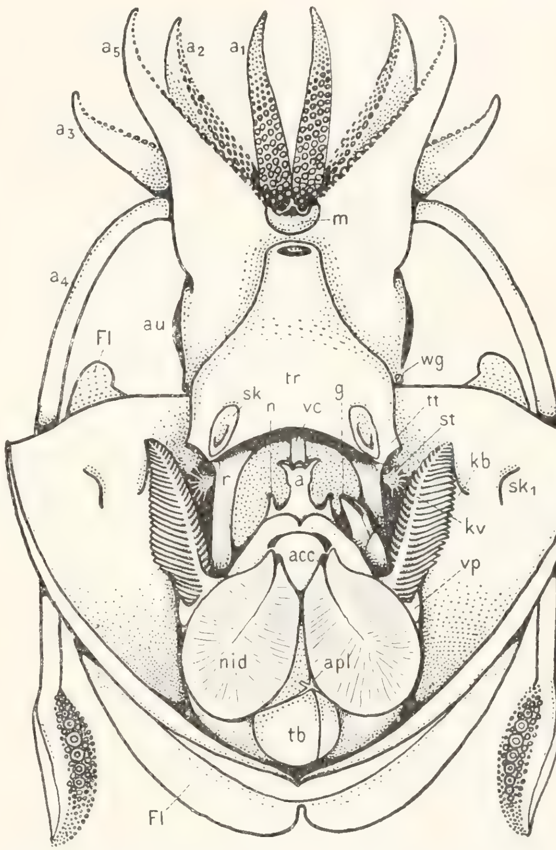


Fig. 2. Sepia officinalis (½ natürlicher Größe). Der Mantel ist in der ventralen Mittellinie durchschnitten und auseinander geklappt. Es kommen die in der Mantelhöhle liegenden und angrenzenden Teile zum Vorschein. Dies sind vor allem die federförmigen Kiemen und die Oeffnungen des Enddarms (a), der Nieren (n), des äußeren Geschlechtsorgans (g) und der Nidamentaldrüsen nid); tb = Tintenbeutel; apl = arteria pallialis; acc = Accessorische Nidamentaldrüse; a = After; r = Retractor des Trichters; vp = Vena pallialis; kv = Vena respiratorica; kb = Kiemenband; sk_1 und sk = Schließknorpel des Mantels; st = Stellarganglion; tt = Trichtertasche; vc = Vena cava; Fl = Flossen; au = Augen; m = Mund umgeben vom Buccaltrichter; a_1 bis a_5 = Arme; wg = Wimpergrube (Geruchsorgan?)

Seitlich am Kopf liegen die Augen, entweder auf dünnen Stielen herausragend

(Nautilus, Fig. 5a) oder in Gruben versenkt, deren Rand bei den einen als Lid dient, bei anderen als durchsichtige Cornea über das Auge wegwächst (Fig. 6).

Der Mund ist begrenzt durch die Lippenmembran (Lm), hinter welcher vielfach die schnabelartigen Kiefer sichtbar werden, und umstellt von den Kopfarmen; letztere sind bei Nautilus in großer Zahl (etwa 90) vorhanden und bestehen aus einem distalen Teil, dem „Cirrus", der geringelt erscheint und einem proximalen, der „Scheide", in die der Cirrus zurückgezogen werden kann. Sie stehen größtenteils in 2 konzentrischen Ringen um den Mund herum, deren äußerer (ext) weniger und größere Arme (38) trägt. Die Scheiden der Dorsalarme sind enorm vergrößert und verschmolzen und stellen die „Kopfkappe" (Kk) dar, welche bei zurückgezogenem Tier die Schale verschließt. Der innere Ring (int) besteht aus drei Lappen mit zusammen bis 52 Armen. Ihm entspricht der Buccaltrichter der Dibranchiaten (Fig. 3b, Bt), der bei Decapoden noch 7 bis 10 rudimentäre Arme mit 2 Reihen von kleinen Saugnäpfen tragen kann (z. B. Loligo vulgaris), bei den Octopoden aber völlig rückgebildet ist. Die Zahl der Arme im äußeren Ring beträgt bei Dibranchiaten nur noch 10 oder 8, was durch Rückbildung und Ver-

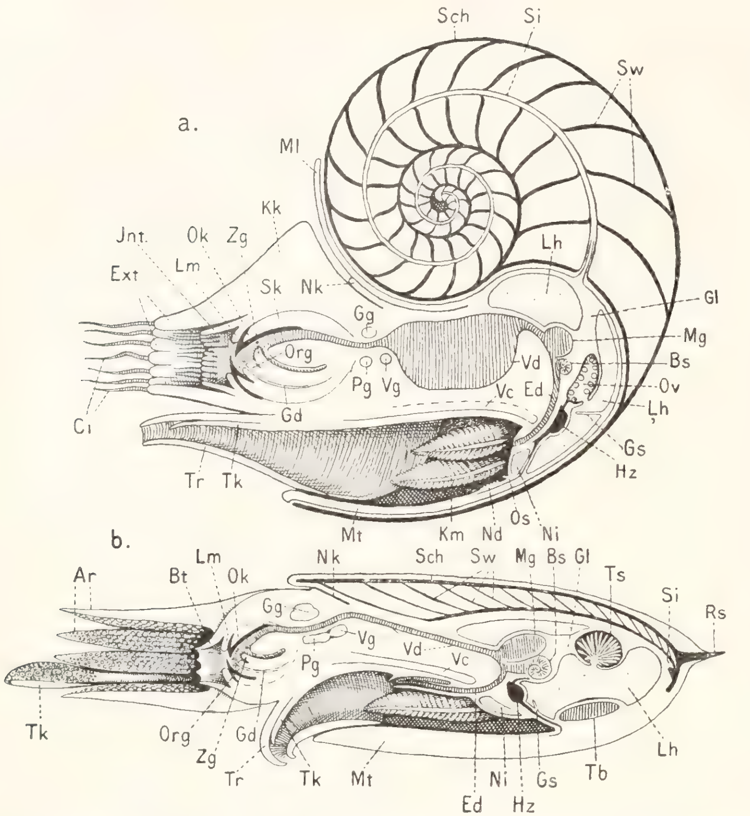


Fig. 3. Medianschnitte durch Nautilus und Sepia. (Schematisch.) Lm = Lippenmembran; Ok = Oberkiefer; Zg = Zunge; Kk = Kopfkappe; Nk = Nackenverbindung; Ml = dorsaler Mantellappen; Sch = Schale; Si = Sipho; Sw = Scheidewände der Schale; Gd = Gang der Giftdrüse; Gg = Gehirnganglion (Kommissur); Pg = Pedalganglion; Vg = Visceralganglion; Vd = Vorderdarm, Vc = Vena cava; Ed = Enddarm; Mg = Magen; Bs = Blindsack des Magens; Ov = Ovarium; Lh = Leibeshöhle; Gs = Genitalseptum; Hz = Herz, Ni = Niere; Km = Kieme; Mt = Mantel; Tr = Trichterrohr; Tk = Trichterklappe; Ext = Scheiden des äußeren; Int = Scheiden des inneren Armkreises; Ci = Cirren; Ar = Kopfarme; Tk = Tentakelkeule; Bt = Buccaltrichter; Tb = Tintenbeutel; Ts = Hode; Rs = Rostrum; Os = Osphradinum (der unteren Kieme); Nd = Nidamentaldrüse; Org = Subradularorgan; Gl = Genitalligament. Die Figur hat als Wegleitung für die Vergleichung der Topographie von Nautilus und Dibranchiaten zu dienen. Abgesehen von der Umwachsung und Umbildung der Schale ist zu beachten: 1. Der Enddarm ist bei Dibranchiaten am Körper nach vorn gewachsen (vgl. Fig. 13 bis 15). 2. Die Mantelhöhle hat sich vertieft, und zwar ist dabei das Dach der Mantelhöhle, das Kiemen, Nieren usw. trägt und bei Nautilus etwas nach oben gerichtet ist, an den Körper verschoben worden und somit nach unten gerichtet. Dies hängt mit der Verlängerung des Körpers zusammen, die bei vielen Formen der Dibranchiaten noch viel weiter geht. Es ist natürlich nicht richtig, zu sagen, daß die Kiemen, Nieren usw. bei Nautilus am oder im Mantel sitzen. Dies trifft jedoch für die Nidamentaldrüsen zum Teil zu, welche auch vielleicht hier ihre ursprüngliche Lagerung zeigen.

schmelzung zu erklären ist (Fig. 11 und 12). Sie tragen auf ihrer Innenseite Saugnäpfe, deren Entstehung Figur 12 zeigt: Man findet zuerst eine einfache Reihe von Papillen, die sich dann zickzackförmig anordnen und so 2- später ebenso auch 4- oder 8 reihig werden. Die daraus entstehenden Saugnäpfe können später beim jungen Tier nochmals eine Umwandlung erleiden: Ein Hornring, welcher ihnen Stütze verleiht, weist regelmäßig feine Zähnchen auf, unter denen einzelne besonders stark werden können (Ommatostrephes, Loligo). Daraus entstehen dann bei anderen Haken, welche die Saugnäpfe funktionell ersetzen. Die Umwandlung betrifft entweder nur einzelne Saugnäpfe oder Arme, oder sie ist allgemein; sie kam, wie Abdrücke zeigen, auch fossilen Formen fast allgemein zu.

Bei den lebenden 10 armigen Cephalopoden ist das 4. Armpaar mehr oder weniger verlängert und umgestaltet (Fig. 2). Nur der Endteil („Keule") trägt Saugnäpfe. Der Rest ist meist kahl und besitzt eine besondere muskulöse Struktur, die ihm erlaubt, sich plötzlich enorm zu verlängern. An ihrer Basis entwickelt sich vielfach eine Tasche, in die sie zurückgezogen werden können, am vollständigsten bei Sepiiden und Sepioliden. Diese „Tentakelarme" werden mit großer Treffsicherheit nach der Beute geschleudert, an der sich die Saugnäpfe (oder Haken) der Keule blitzschnell festheften. Den 8 armigen Cephalopoden fehlt diese Umbildung, nicht aber (wie man meint) das betreffende Armpaar, sondern das erste (dorsale).

Stets ist ein Teil des Armapparates beim Männchen für die Begattung umgebildet („hectocotylisiert"). Bei Octopoden betrifft dies besonders einen Arm ihres 3. Paares, der die Spermatophoren im Eileiter des Weibchens befestigt, und kann soweit gehen, daß derselbe für jeden anderen Dienst unbrauchbar wird; bei Decapoden ist die Umwandlung geringfügiger und findet sich meist asymmetrisch an einem Ventral- oder Dorsalarm.

Bei allen paläozoischen Cephalopoden, unter den lebenden nur noch bei Nautilus, ist der Mantel von einer wohl ausgebildeten Schale bedeckt. Dieselbe stellt ein nach hinten verjüngtes Rohr dar, welches entweder gerade, mit dem Hinterende hornartig nach oben gekrümmt oder (Fig. 3a) spiralig aufgerollt ist. Das Tier füllt nur den Endteil, die sogenannte Wohnkammer, die durch eine Scheidewand nach hinten abgegrenzt ist, aus, und ist darin festgewachsen. Ebensolche Scheidewände teilen den Rest der Schale in eine große Zahl lufthaltiger Kammern, welche die Stellen bezeichnen, an denen das Tier früher saß. Sie sind in der Mitte von einem feinen Rohr durchzogen, in welches sich auch ein Fortsatz des Weichkörpers erstreckt; diese Bildung wird als „Sipho" bezeichnet. Die „Luftkammern" heben das Gewicht der soliden Schale auf und befähigen so das Tier zum Schwimmen („hydrostatischer Apparat"). Die Schale der übrigen Cephalopoden ist vom Mantel umwachsen und daher eine innere (Fig. 3 b, Sch).

2. Anatomie. 2a) Die Haut zerfällt in die ektodermale Epidermis, und die mesodermale Cutis. Die erstere stellt eine einfache Epithelschicht von meist drüsiger Beschaffenheit dar. Bei den Larven der Octopoden erzeugt sie in dichtgedrängten flaschenförmigen Einsenkungen pinselartige Büschel chitiniger Borsten, die der Haut derselben ein charakteristisches Aussehen verleihen. Innerhalb der Mantelhöhle gehen aus ihr beim Weibchen die mächtigen Drüsen hervor, welche die sekundären Eihüllen (Nidamente) erzeugen (vgl. Fig. 2). Solcher Drüsen sind bei Nautilus und den Myopsiden dreierlei vorhanden, nämlich 1. die Eileiterdrüsen, 2. die Nidamentaldrüsen und 3. die accessorischen Nidamentaldrüsen. Die letzteren bestehen aus einer großen Zahl tubulöser Drüsen, deren gemeinsames Mündungsfeld zwischen und vor den Nidamentaldrüsen liegt (Fig. 2, acc.). Die Nidamentaldrüsen stellen bei Nautilus ein median zusammenhängendes Drüsenfeld am Ansatz des Mantels dar, welches erst sehr spät bei halbausgewachsenen Tieren einen Besatz dichtgedrängter Drüsenlamellen entwickelt, der vom Rand des Feldes her unvollkommen überfaltet wird. Bei den Decapoden geht diese Ueberfaltung der entsprechenden Epithelstrecke der Entwickelung der Drüse selbst voraus, so daß die letztere in einem Säckchen mit verengter Oeffnung ebenfalls in Form dichtgedrängter, buchartig ins Innere vorspringender Drüsenlamellen entsteht (Fig. 2, nid). Aehnlich verhält sich die Eileiterdrüse, die durch Bau und Entwickelung als ein dem vorigen homonomes Gebilde erscheint. Ihr Ausgang (Fig. 2, g) entspricht der weiblichen Geschlechtsöffnung, da bei allen Cephalopoden der weibliche Gonodukt in sie einmündet (vgl. S. 257). Den oegopsiden Decapoden fehlen die accessorischen, den Octopoden auch die eigentlichen Nidamentaldrüsen. Die Cutis enthält Nerven, Gefäße und Muskelzellen und zeigt im ganzen eine gallertige oder faserige Beschaffenheit. In der obersten Schicht derselben liegen die Chromatophoren (Fig. 10, c), große, farbstoffhaltige Zellen, welche sich unter dem Einfluß des Nervensystems — auf optische, taktische und chemische Reize hin — reflektorisch ausdehnen und zusammenziehen können, worauf der berühmte Farbenwechsel der Cephalopoden beruht. Die Ausdehnung wird durch einen Strahlenkranz von radiär an-

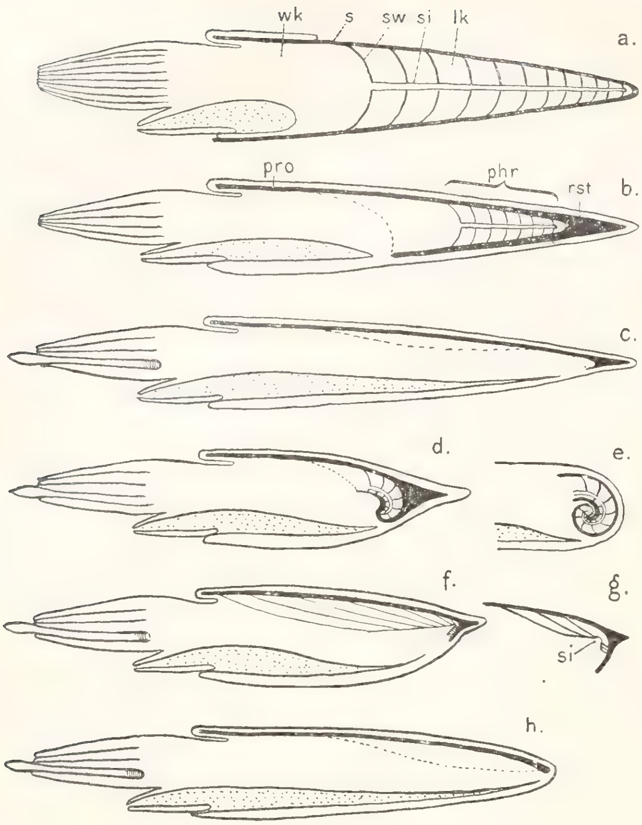


Fig. 4. Schematische Medianschnitte durch lebende und ausgestorbene Cephalopoden. Sie sollen die verschiedene Ausbildung der Schale und deren Lagebeziehung zum Weichkörper zeigen. a) Orthoceras (Rekonstruktion) mit äußerer, gestreckter und gekammerter Schale. Wie bei Nautilus wird ein dorsaler Lappen auf sie zurückgeschlagen. Daran schließt sich die Umwachsung an, die bei allen bekannten Dibranchiaten vollständig ist. b) Belemnites (Rekonstruktion). Die Kammerung ist an der inneren Schale erhalten, die Wohnkammer aber nicht mehr imstande, das ganze Tier aufzunehmen. Die ventralen und seitlichen Partien des Mantels sind an der Bildung der Schale unbeteiligt; dorsal wird ein schmaler Fortsatz derselben, das „Proostracum" (pro) gebildet. Der gekammerte Teil heißt „Phragmoconus" (phr) und ist in eine kalkige Scheide, das „Rostrum" (rst) eingeschlossen. c) Onychoteuthis (lebend). Der Phragmoconus ist rudimentär, ungekammert; die ganze Schale unverkalkt und nur aus Conchyolin bestehend; sie wird auf Grund dieser Charaktere als „Gladius" bezeichnet. d) Spirulirostra (Rekonstruktion). Die wohlerhaltene, kalkige Schale ist verkürzt, der Phragmconus gekrümmt; bei e) Spirula (lebend) ist er spiral aufgerollt, im Gegensatz zu Nautilus ventralwärts; Rostrum und Prostracum sind reduziert. f) Sepia (lebend) weist eine umgebildete, aber wohlerhaltene und verkalkte Schale auf, die als „Rückenschulpe" (Os sepiae) bezeichnet wird. Der Phragmoconus ist sehr flach und die Kammerwände stellen dichtdedrängte Lamellen dar. Sie greifen dorsal weit nach vorn, so daß das Proostracum vom Phragmoconus verdrängt erscheint. Dem Sipho entspricht eine seichte Grube im hinteren Teile der Schale (Fig. 4 g si, diese Figur veranschaulicht die Verhältnisse beim Embryo); h) Loligo (lebend) besitzt einen federförmigen Gladius ohne deutlichen Conus und ohne Rostrum, wie die Mehrzahl der lebenden Dibranchiaten.

setzenden, elastischen Fasern erreicht, die Kontraktion durch Eigenbewegung der Farbzelle selbst; die Funktion des ganzen Apparates wird durch ein Netz von Nervenzellen und -fasern in der Haut vermittelt. Im ausgedehnten Zustand erscheinen die Chromatophoren als dichtgedrängte farbige Fleckchen unter der durchsichtigen Epidermis. Dieselben können in mehrfachen Lagen vorhanden sein und in denselben verschiedene Farben besitzen (karminrot, gelb, braun). Durch Kombination kommen dann die verschiedensten Zeichnungen und Tönungen zustande.

Bei völliger Kontraktion erscheinen die Chromatophoren als winzige dunkle Punkte, welche die Färbung des Körpers nicht beeinflussen, sondern die milchig durchscheinende oder glashelle Beschaffenheit desselben hervortreten lassen. An der Gesamtwirkung des Apparates ist eine unter den Chromatophoren liegende Flitterschicht, die „Argentea" beteiligt, welche bald gelbgrünes bald blaugrünes oder violettes Licht reflektiert, was durch senkrecht gestellte irisierende Plättchen, „Iridocyten", bedingt wird.

Die Haut der Tiefseeformen (Oegopsiden) ist allgemein mit Leuchtorganen versehen, die durch Phosphoreszenz verschiedenfarbiges Licht auszustrahlen vermögen. Ihre Ausbildung knüpft sich vielfach an die Chromatophoren und wie diese kommen sie nicht nur an der äußeren Oberfläche, sondern auch an den durch Ueberfaltung und Einstülpung in die Tiefe geratenen Hautpartien der Mantelhöhle und des Orbitalraumes vor. Ihr Bau ist sehr mannigfaltig;

vielfach sind an ihnen Leuchtkörper, Reflektor, Pigmenthülle und Linse zu unterscheiden. Den Octopoden fehlen derartige Gebilde, ebenso Nautilus. Bei myopsiden Decapoden kommen Drüsen in der Mantelhöhle vor, die ein leuchtendes Sekret ausscheiden, welches durch den Trichter ausgespritzt werden kann (Heteroteuthis). Bei anderen bleibt dasselbe auf der Drüse liegen und wirkt wohl vermöge des unterliegenden Tintenbeutels und eines Reflektors ähnlich wie die Organe der Oegopsiden. All diese Bildungen machen die Cephalopoden mit zu den auffälligsten und farbenprächtigsten Erscheinungen der marinen Tierwelt, die das Auge des Beobachters durch immer neue Effekte überraschen und entzücken.

2b) Die innere Schale der Dibranchiaten ist auf die äußere der Nautiliden zurückzuführen (Fig. 3), wobei freilich eine gestreckte, nicht eine spiralig aufgerollte Form zugrunde gelegt werden muß, wie sie den ältesten Formen auch vielfach zukommt (Orthoceras).

Die Umwachsung der Schale durch den Mantel wird in der Ontogenese durch Ueberfaltung der später schalentragenden Dorsalfläche dargestellt (Fig. 11 und 12). Dieselbe führt zur Bildung des „Schalensackes", der in der Regel verschlossen ist, bevor die Ausscheidung der Schale beginnt (Fig. 13 und 14 s.). Die innere Schale der Octopoden ist noch stärker rückgebildet, fehlt oft völlig und ist nicht auf den Belemnitentypus zurückzuführen.

2c) Knorpelskelett und Muskulatur. Außer der inneren Schale finden sich an verschiedenen Stellen des Körpers knorpelige Hartteile, die durch Umwandlung von Bindegewebe entstanden sind. Sie überziehen als Trichter- und Nackenknorpel die Adhäsionsflächen des Mantelschließapparates (S. 247) und stützen als Flossen- und Armknorpel die Basis dieser Organe. Allgemein ist der Kopfknorpel verbreitet, der als eine Art Schädelkapsel das Gehirn und die statischen Organe aufnimmt (Fig. 3, b) und die Augenhöhlen stützen hilft (Fig. 6, kk). Diese Knorpel entstehen im Zusammenhang mit der Körpermuskulatur, die ebenfalls dem Mesoderm entstammt und für die sie nebst der Schale die wichtigsten Ansatzstellen liefern. Die Muskeln bestehen im allgemeinen aus glatten Fasern, doch kommen auch quergestreifte vor. Sie setzen in dichten Geflechten Mantel, Flossen, Trichterapparat und Fangarme zusammen; außerdem stellen die paarigen Retraktoren des Kopfes und Trichters mächtige Muskelmassen dar. Letztere entspringen an den Trichter- und Kopfknorpeln und setzen bei Formen mit wohlentwickelter Schale an dieser, sonst an entsprechender Stelle des Mantels an. Den Octopoden und vielen Decapoden kommt auch eine ausgedehnte Hautmuskulatur zu.

2d) Das Nervensystem ist charakterisiert durch die außerordentliche Entwickelung der zentralen Teile, die bei Dibranchiaten ein eigentliches Gehirn darstellen, das im Kopfknorpel eingeschlossen liegt. Dasselbe umgibt den Schlund und setzt sich aus drei Paaren von Ganglien zusammen (Fig. 3), die untereinander innig verschmelzen. Sie entstehen als paarige Wucherungen des Ectoderms, lösen sich dann ab, und treten in der Mittelebene des Körpers zusammen (Fig. 15). Ueber dem Schlund liegen die Cerebral-, darunter die Pedalganglien; sie stellen miteinander einen Schlundring dar, und versorgen den Kopffuß. Bei den Dibranchiaten gliedert sich vom Cerebralganglion jederseits ein Augen-, vom Pedalganglion ein Armganglion ab. Die Zentren des Eingeweidesackes verschmelzen unter sich zum Visceralganglion (Fig. 15) und dieses wieder mit der Schlundmasse zum Gehirn (Fig. 3). Auch im Verlauf der peripheren Nerven finden sich kleinere Ganglien eingestreut; so an der Kiemenbasis, am Magen, an der Mundmasse, an der Basis der Saugnäpfe. Sie sind als abgegliederte Teile der Hauptganglien aufzufassen.

2e) Die Sinnesorgane sind Bildungen des Ectoderms. An den verschiedensten Stellen der Körperoberfläche und in der Mantelhöhle finden sich Hautsinneszellen, entweder einzeln oder in Gruppen. Ihre spezifische Leistung wie ihr Bau sind noch nicht genügend bekannt. Für taktische Reize sind die Saugnäpfe der Arme überaus empfindlich. Als Organe chemischen Sinnes werden betrachtet:

1. Das Subradularorgan (Geschmacksorgan Fig. 3, Org); 2. die „Osphradien" des Nautilus, Hautläppchen, welche der Kiemenbasis zugeordnet sind und wohl das Atemwasser zu prüfen haben (Fig. 3, Os); 3. drei kleine Tentakel in der Augengegend bei Nautilus, von denen einer am Grunde eine Wimpergrube trägt; 4. eine Wimpergrube oder ein kleiner Tentakel hinter dem Auge bei Decapoden (Fig. 2, w g).

Eine höhere Entwickelung zeigen die statischen Organe, dargestellt durch ein Paar von Kapseln an der Trichterbasis (Fig. 3b, st), welche von Sinneszellen getragene, schwere Körperchen (Statolithen) enthalten. Sie entstehen weit auseinander als Gruben der Haut (Fig. 10 und 11, st), rücken später zusammen und schnüren sich vom Ectoderm ab (Fig. 15); sie sind schließlich nur durch eine dünne Scheidewand getrennt und vom Kopfknorpel eingeschlossen.

Besonderes Interesse verdienen die Augen, die, obwohl auf prinzipiell andere Weise ent-

stehend, in vielen Punkten Analogien zu denen der Wirbeltiere zeigen. Bei Nautilus (Fig. 5a) stellen sie becherförmige Gebilde auf Stielen dar. Der Grund derselben ist von der Retina eingenommen, auf der zwar, mangels eines optischen Apparates, kein Bild entstehen kann, während die Enge der Oeffnung (p) immerhin erlaubt, über die Herkunft der Lichtreize sich zu orientieren.

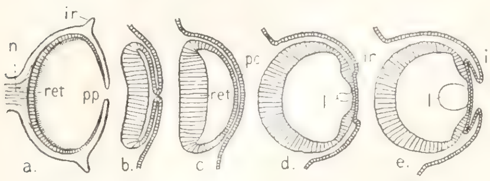


Fig. 5. Entwickelung des Cephalopodenauges in Frontalschnitten durch das Organ der rechten Seite. a Nautilus; b bis e Embryonalstadien des Sepiaauges. n = Sehnerv, ret = Retina, pp = primäre Sehöffnung. Durch Ueberfaltung einer Entodermverdickung (ret), der Anlage der Retina (Fig. 11), kommt vorübergehend ein dem Nautilus entsprechendes Stadium zustande (b). Nach Verschluß des primären Sehloches wird der optische Apparat gebildet, bestehend aus der Linse (l), die zuerst nur nach innen, später (Fig. 6) auch nach außen gebildet wird, und der Irisfalte (ir). Diese entsteht als Wulst im Umkreis der primären Sehöffnung und bildet eine sekundäre, die „Pupille"; ihr ist vielleicht ein Ringwulst (ir) des Nautilusauges homolog. Der damit angelegte Augapfel ist dem von Nautilus auch darin vergleichbar, daß er auf dem Kopfe heraustritt und beim Embryo stets auf einem Stiele sitzt, der nur deshalb viel dicker ist, weil er umfangreiche Organanlagen enthält, die Nautilus fehlen (Augenganglion und weißer Körper. Fig. 6 go und wk).

Die Retina ist ein einschichtiges, aber bei Dibranchiaten durch Wanderung der Retinazellenkörper hinter die Basalmembran zweizeiliges Epithel, bestehend aus Seh- und Stützzellen. Die ersteren besitzen einen der Linse zugekehrten Fortsatz, das „Sehstäbchen", welcher zur Aufnahme der Lichtreize dient. Beide Zellformen enthalten Pigment in wechselnder Verteilung, das die ganze Retina braunschwarz erscheinen läßt. Der Hohlraum des Auges ist von wässeriger Flüssigkeit erfüllt, die Linse konzentrisch geschichtet und annähernd kugelförmig. Sie besteht aus 2 ungleichen Hälften, von denen die zuerst erzeugte, innere stets bedeutend größer ist. In der Ringfurche, welche beide trennt, setzt der Ciliarkörper an (Fig. 6a, ck). Der Irisrand ist verschieden gestaltet. Die Pupille stellt bei Oegopsiden ein senkrecht, bei Octopoden ein wagrecht gestelltes Oval dar, welches bei Moypsiden durch einen von oben herunterhängenden Lappen noch weiter spaltförmig eingeengt wird. Der so beschaffene Augapfel wird bei Dibranchiaten während der späteren Entwickelung in eine Grube seitlich am Kopfe eingezogen, welche meist so tief wird, daß die Organe beider Seiten nur durch eine schmale Zone voneinander getrennt erscheinen. Dabei richten sich die dicken Stiele etwas nach vorn (Fig. 6a). Indem die Ränder dieser Augengruben sich über dem Augapfel zusammenziehen, entsteht die Augenhöhle (orb), die durch einen ungleich beschaffenen Lidapparat in verschiedenem Grade abgeschlossen erscheint.

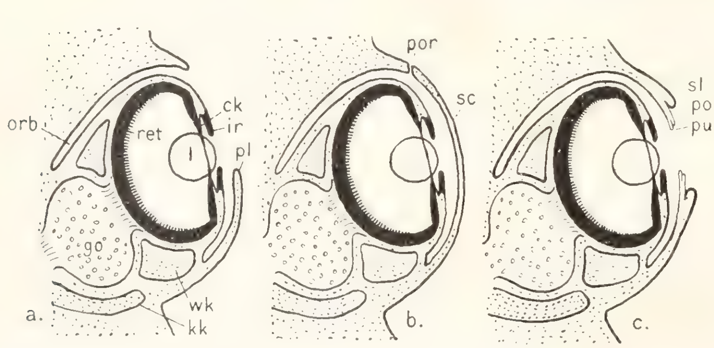


Fig. 6. Frontalschnitte durch das rechte Auge verschiedener Dibranchiaten.
a. Oegopside. Die Augenhöhle ist weit offen; der Hinterrand kann als „primäres Lid" über die Linse weggezogen werden (pl) orb = Orbital, wk = weißer Körper, kk = Kopfknorpel, ck = Ciliarkörper, ir = Iris, ret = Retina, l = Linse.
b. Myopside (Loligo). Die Augenhöhle ist während der Entwickelung bis auf einen feinen Porus (por) verschlossen worden; dem primären Lid entspricht jetzt die Cornea (sk).
c. Octopode (Tremoctopus). Die Augenhöhle besitzt über der Linse noch eine weite Oeffnung, welche von einem Hautwulst (sl) umzogen wird, der als Lid funktioniert. pol = primäres Oberlid, pul = primäres Unterlid.

Im Verschluß der ursprünglich weit offenen orbita gehen die Decapoden und Octopoden verschiedene Wege. Bei den ersteren ist es ausschließlich der hintere Rand, welcher über die Linse gezogen wird, so daß bei den Myopsiden schließlich vorn der letzte Rest der Oeffnung bestehen bleibt (Fig. 6b). Die Stelle des Porus ist auch bei den Oegopsiden durch eine scharfe Ausbuchtung des Randes angedeutet (Fig. 1b). Um die durchsichtige zentrale Partie der aus dem primären Lid entstandenen Cornea erhebt sich bei den meisten Myopsiden eine halbmond- bis kreisförmige Falte als sekundäres

Lid. Dabei kommt der Porus bald innerhalb (Sepia), bald außerhalb (Sepiola) zu liegen. Er ist bei Sepia meist nur noch schwer nachweisbar und funktionell wohl ganz bedeutungslos. Bei gewissen Formen (Heteroteuthis) scheint er völlig verschlossen zu sein. Bei den Octopoden wird die Oeffnung zuerst allseitig eingeengt und hält sich dabei über der Linse. Schließlich wird sie mandelförmig, so daß ein oberer und unterer Lidrand zu unterscheiden sind. An den Ecken schiebt sich nun der untere (pul) allmählich unter den oberen (Fig. 6c, pol) und umgekehrt, so daß sie sich an dieser Stelle kreuzen. Bei der Kontraktion kann dann ein vollkommener Verschluß des Orbitalraumes hergestellt werden. Im Umkreis der Oeffnung entsteht ebenfalls als Ringwulst die undurchsichtige derbe sekundäre Lidspalte. Auf diesem Zustand bleibt der Cornealapparat bei den Argonautiden zeitlebens bestehen (Fig. 6c). Bei den Polypodiden (Octopus) schiebt sich der untere und innere, primäre Lidrand weiter dorsalwärts — so daß eine Oeffnung der Lidspalte nicht mehr möglich ist — schließlich kommt sie ganz auf die Dorsalseite des Kopfes zu liegen und der Eingang in den Orbitalraum kann nur durch Entfernung des äußeren Lides gefunden werden, besser noch durch Präparation von innen her. Von außen gesehen scheint das Auge durch eine zarte Cornea bedeckt (das untere, primäre Lid); darüber zieht sich ein zartes Oberlid, das seinerseits wieder von dem wulstigen sekundären Lid ringförmig umgeben ist.

Die Augen des Cephalopoden sind Sehorgane von einer Leistungsfähigkeit, welche unter den Wirbellosen einzig dasteht und derjenigen der niederen Wirbeltiere mindestens gleichkommt. Auf der Retina entsteht auch hier ein umgekehrtes, verkleinertes, wirkliches Bild, von großer Vollkommenheit. Durch Akkommodationsvorrichtungen kann dasselbe genau eingestellt werden; dieselben beruhen, wie bei wasserlebenden Wirbeltieren, nicht auf einer Formveränderung der völlig starren Linse, sondern auf einer wechselnden Entfernung derselben von der Retina. Bei vielen Arten ist eine Zone schärfsten Sehens in Form eines horizontalen helleren oder dunkleren Streifens auf der Retina ausgebildet, die optisch der ebenfalls horizontal liegenden Irisspalte entspricht; auf derselben ist die Zahl der lichtrezipierenden Elemente auf mehr als das Doppelte vermehrt z. B. 105 000 statt 40 000 bei Sepia. Die Zahl dieser Elemente ist am größten bei Loligo, wo sie auf der ganzen Retina gleichmäßig verteilt sind (162 400 pro qmm), doch ist dieselbe auch bei Sepia bei gleichem Umfang noch erheblich größer als bei einem Menschenauge. Eine langsame Anpassung an verschiedene Lichtintensität (Tiefe) findet statt durch Wanderung des Pigmentes innerhalb der Retina, sowie momentan durch Verengerung und Erweiterung der Pupille. Die Augäpfel vermögen innerhalb der Augenhöhle rotierende Bewegungen auszuführen, durch welche es ermöglicht wird, die Horizontalstellung der Pupille in den verschiedensten Lagen annähernd festzuhalten. Die entsprechende Muskulatur gehört dem ursprünglichen Augenstiel an. Dazu kommt eine nicht unbeträchtliche Beweglichkeit der ganzen Augenpartie, welche z. B. bei Octopoden wieder stielartig heraustreten kann, wobei dann jedes Auge selbstständige Bewegungen ausführen kann.

2f) Der Darmkanal (Fig. 3) zerfällt in Vorder-, Mittel- und Enddarm; davon entsteht der erstere durch Einstülpung des Ectoderms, die übrigen Teile sind entodermal (Fig. 13 bis 15). Den Anfang des Vorderdarms stellt der muskulöse Schlundkopf (Fig. 3, sk) mit den papageischnabelähnlichen hornigen Kiefern (ok) dar. Er umschließt eine enge Mundhöhle, auf deren Grund sich das Geschmacksorgan (Org) mit der Mündung der Giftdrüsen (Gd)[1]) und die sogenannte Zunge (Zg), die von einer feilenartigen Reibplatte („Radula") bedeckt ist (vgl. den Artikel „Gastropoda"), erheben. Die Speiseröhre (Vd) ist bei Decapoden (Fig. 3b) eng, sonst sackförmig erweitert (Fig. 3a) und dient so als Speisereservoir, wenn der Magen schon voll ist. Der Mitteldarm, aus Kaumagen, Blindsack (Bs) und Leber (seitlich) bestehend, enthält nur im ersteren Teile ungelöste Nahrung, die dann direkt in den Enddarm (Ed) übergeht. Der Blinddarm sammelt vor allem das verdauende Sekret der Leber, welches ihm durch die Gallengänge zugeführt wird, sowie gelöste Nahrung. Die Leber entsteht jederseits durch Ausstülpung der Mitteldarmanlage und stellt eine zusammengesetzte, acinöse Drüse von großem Umfang dar, welche außer der Verdauung noch der Speicherung von Reservenahrung in Form von Fett dient. Der Enddarm ist ein wenig gewundener Kanal, der bei Dibranchiaten dicht am After als Anhang den Tintenbeutel (Tb) trägt (Fig. 13 bis 15). Der letztere enthält ein gelb- bis schwarzbraun gefärbtes Pigment, das vom gereizten Tier ausgestoßen wird; bei Sepia ist der Beutel samt der sezernierenden Drüse asymmetrisch gegen die Spitze des Eingeweidesackes zurück verlagert. Der ganze Darmkanal ist, entsprechend der ausschließlichen Fleischnahrung sehr kurz und die Verdauung außerordentlich lebhaft; 18 Stunden nach dem Fraß ist derselbe bei Octopus wieder völlig leer. Die Resorption der gelösten Nahrung geschieht durch die

[1]) Sie sondern ein Sekret zum Abtöten der Beutetiere ab, werden aber gewöhnlich fälschlicherweise als Speicheldrüsen bezeichnet (Fig. 14 und 15 sp). Aehnliche Drüsen münden bei vielen Formen etwas weiter hinten jederseits in die Mundhöhle.

venösen Gefäße des Blind- und Enddarms; doch ist die funktionelle Bedeutung aller Teile noch sehr unsicher.

2g) Das Blutgefäßsystem entsteht aus Lücken im Mesoderm, die aus den angrenzenden Zellen ihre Wandlung erhalten. Ein Teil der Lücken wird zu geräumigen venösen Blutsinus, die verschiedene Organe (Gehirn, Schlundkopf, Mitteldarm) umspülen. In dieselben ergießen arterielle Gefäße und periphere Venen ihr Blut, während größere Venen es wieder in den Kreislauf zurückführen. In anderen Teilen ist das Gefäßsystem geschlossen, indem die arteriellen Kapillaren direkt in venöse übergehen.

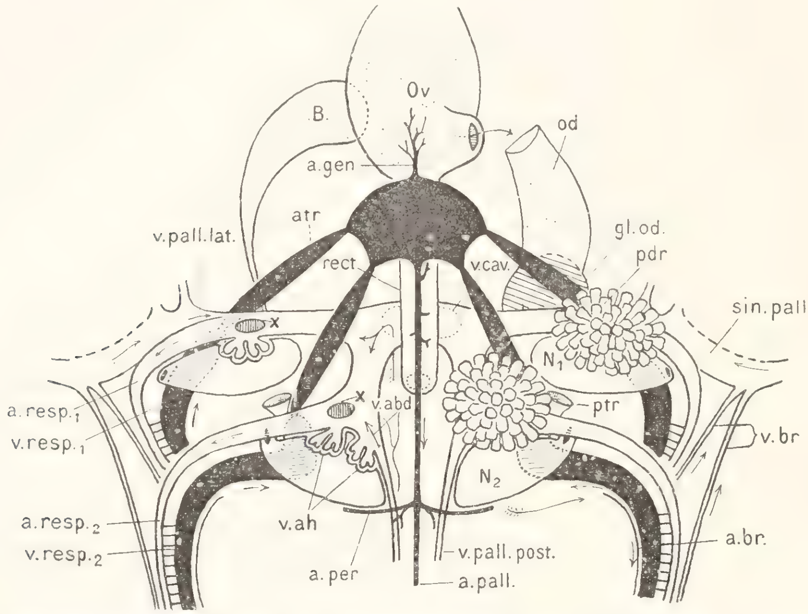


Fig. 7. Zentrale Blutgefäße, Nieren und Cölomoducte von Nautilus. Von unten gesehen. Man beachte die metamere Anordnung der Kiemen und ihrer Gefäße samt deren Anhängen sowie der Nieren und Cölomoducte in ihrer Korrelation. Ov = Ovarium; B. = birnförmige Blase; od = Oviduct; a.gen = Arteria genitalis; atr = Herzvorhof; rect = Enddarm; gl.od. = Eileiterdrüse; v. cav = Mündung der Vena cava (von unten her) in das respiratorische System; pdr = Pericardialdrüsen; x = die Stellen wo dieselben links abgeschnitten wurden; a. resp.$_1$ = Arteria respiratorica der oberen, a. resp$_2$ = die der unteren Kieme; v. resp.$_1$ und v. resp.$_2$ = respiratorische Kiemenvenen; a.br. = Arteria branchialis; v.br = Vena branchialis; ptr = Pericardialtrichter; N_1 = obere, N_2 = untere Niere; vah = Venenanhänge; v.abd = Vena abdominalis; v.pall. post = hintere Mantelvene; a.per. = Arteria pericardiaca; a.pall = Arteria pallialis (Aeste der Aorta posterior); sin. pall. = seitlicher Mantelsinus, in welchen verschiedene Venen des Mantelkomplexes einmünden.

Das Herz, durch Klappen gegen die „Vorhöfe“ (atr) abgegrenzt, stellt einen querliegenden, muskulösen Schlauch dar, der aus paarigen Anlagen entsteht. Jeder Anlage kommt eine eigene vordere Aorta zu, es obliteriert aber von diesen bei Nautilus die rechte, sonst die linke (Fig. 8 aoa). In der Medianebene geht die Aorta posterior ab, welche Mantel, Kiemen, Nieren, Gonodukte und Enddarm, bei Nautilus auch den Sipho versorgt, sowie nach vorn die Arteria genitalis (agn) zur Keimdrüse (Fig. 7 und 8).

Die Venen besitzen eine eigene Muskulatur, welche durch peristaltische Bewegungen das Blut weiter treibt. Das des Vorderkörpers sammelt sich in der Vena cava (Fig. 3, 7, 8, 14), die sich vor dem Enddarm in die beiden Venenschenkel gabelt. Dieselben kommen in der Regel hinter dem Darm nochmals zur Vereinigung und es gehen von dieser Stelle dann die zuführenden Kiemengefäße ab. Bei Octopoden obliteriert später der rechte, bei Oegopsiden der linke Venenschenkel, während der Entwickelung; bei Sepia und Nautilus wird die hintere Verbindung der Venenschenkel wieder aufgegeben. Die zuführenden Kiemengefäße, bei Nautilus 4, sonst 2, tragen traubige Ausstülpungen, welche in die Nierensäcke hineinhängen, die sogenannten Venenanhänge (Fig. 7 vah). Sie stellen Exkretionsorgane dar, indem durch Gefäßwand und Nierenepithel hin-

durch die Zerfallstoffe difundieren und sich in den Nierensäcken sammeln. Diese Bildungen greifen bei Decapoden auch auf die Venenschenkel und einige Seitenvenen über, soweit dieselben an die Harnsäcke grenzen.

Schon bei Nautilus tragen auch die Basalstücke der hinteren Mantelvenen (Fig. 7 und 8 v.abd.) Venenanhänge, was sich durch die Annahme erklären würde, daß hier einst das zuführende Gefäß einer weiteren Kieme abging, der auch eine weitere Niere entsprochen hätte. Jedenfalls bildet, wie aus der Entwickelungsgeschichte hervorgeht, dieser Teil mit dem Rest der Venenschenkel eine morphologische Einheit und den ältesten Teil des eigenwandigen Venensystems.

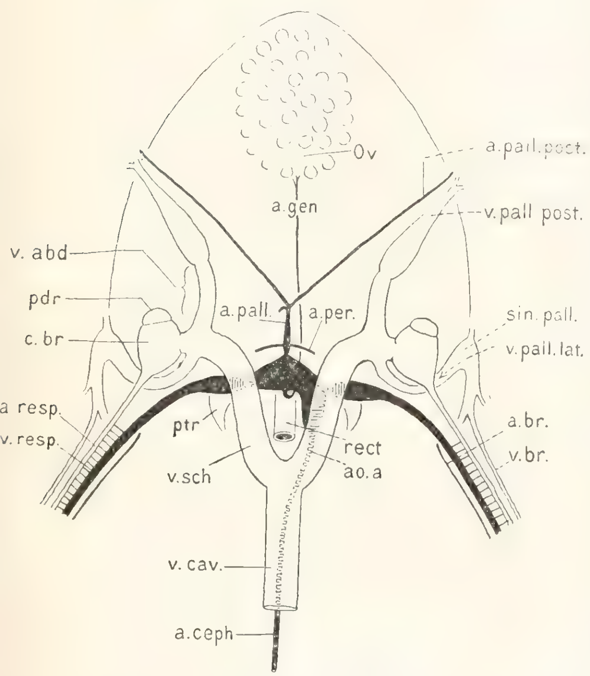


Fig. 8. Zentrale Blutgefäße von Sepia officinalis. Von unten gesehen. Bezeichnung wie Fig. 7. Außerdem pdr Pericardialdrüse, besser Kiemenherzanhang; v. sch. Venenschenkel; a. ceph. Arteria cephalica; aoa Aorta anterior.

Ueber dem ganzen Komplex der Figur 7 liegt das Cölom, speziell der hintere Teil desselben, das Pericard. In dieses ragen büschelförmige Ausstülpungen der Kiemenarterien herein (pdr.), welche den „Venenanhängen" gegenüberliegen und „Pericardialdrüsen" heißen. Sie stellen kleine Aussackungen dar, auf welchen, wie die Finger an der Hand, die einzelnen drüsigen Blindsäcke sitzen. Dem unteren Paar dieser Gebilde entsprechen bei den Dibranchiaten die Kiemenherzen mit ihrem Anhang (Fig. 8 cbr + pdr). Sie stellen Aussackungen der zuführenden Kiemengefäße dar, die an entsprechender Stelle im Pericard hineinragen und durch ihre Kontraktionen das Blut in die Kiemen treiben. Ihre Wand ist schwammig verdickt und scheint eine drüsige Nebenfunktion zu besitzen, die ebenso wenig, wie die der Pericardialdrüsen von Nautilus, und der Kiemenherzanhänge der Dibranchiaten, sicher bekannt ist, aber wohl eine exkretorische sein dürfte. Zur Regulierung des Blutstromes sind an verschiedenen Stellen des Gefäßsystems Klappen vorhanden, so am Eingang zum Herzen, zu den Aorten, zu den Kiemenherzen usw. Das Blut ist durch Hämocyan bläulich gefärbt und enthält spärliche Blutzellen, welche aus den sogenannten Blutdrüsen stammen. Als solche gelten die „Milz", ein parenchymatöser Strang in der Kiemenachse der Dibranchiaten und der „weiße Körper", welcher die Basis der Augen dieser Cephalopoden umgibt (Fig. 6 k).

2h) Die Kiemen (Ctenidien) sind bei Nautilus in zwei übereinanderliegenden Paaren vorhanden (Fig. 3); bei den Dibranchiaten ist das obere, kleinere (nicht, wie ich ursprünglich glaubte, das untere), verschwunden. Sie entstehen in Form von Papillen unter dem Mantel (Fig. 10—12, k), welche durch alternative Faltungen ihren gefiederten Bau (Fig. 2) erhalten. Jede Falte, als „Kiemenblättchen" bezeichnet, ahmt die Struktur der ganzen Kieme nach und kann ihrerseits wieder Falten zweiter und dritter Ordnung erzeugen. Auf der nach innen und unten gerichteten Seite der Kiemenachse (Fig. 2, kv) verläuft das abführende Kiemengefäß oder die „Kiemenvene", besser Vena respiratorica, auf der entgegengesetzten, in der Tiefe, das zuführende, oder die „Kiemenarterie" besser Arteria respiratorica. Dieselben sind durch Gefäßschlingen untereinander verbunden, die durch den Rand der Kiemenblättchen laufen. Außer diesem respiratorischen Gefäßsystem ist ein ernährendes vorhanden, wobei eine kräftige Arterie das abführende, eine Vene das zuführende respiratorische Gefäß begleitet (Fig. 7 und 8, a.br und v.br). In der Umgebung letzterer Vene entsteht bei den Dibranchiaten die sogenannte „Milz". Eine Hautfalte, das „Kiemenband," befestigt die Kieme auf der Seite des zuführenden Kiemengefäßes am Mantel; dieses ist bei Nautilus nur an der Kiemenbasis ausgebildet während es bei Dibranchiaten die Kieme bis gegen die Spitze begleitet (Fig. 2; kb). Ebenso sind die einzelnen Kiemenblättchen „geheftet". Bei den Loliginiden und den meisten Oegopsiden wird das Kiemenband während der späteren Entwickelung am Grunde aufgelöst und die Kieme entfernt sich auch sonst beträchtlich von dem typischen Bau (Sepia, Nautilus).

2i) Die Nieren (Harnsäcke, Nephridien) sind Epithelsäcke, welche den zuführenden Kiemengefäßen anliegen, und dement-

sprechend bei Nautilus in zwei, sonst in einem Paar (dem unteren von Nautilus) ausgebildet sind. Bei Decapoden greifen sie auch auf die Hohlvenen und Gallengänge über, verschmelzen untereinander und senden eine asymmetrische Aussackung am linken, weiter auch am rechten Gallengang entlang zum Magenblindsack hinauf. Sie sind vor allem Harnreservoire, während die Exkretion durch die Venenanhänge besorgt wird. Freilich gehört das exkretorische Epithel der letzteren den Nieren zu. Zweifelhaft ist die Bedeutung ähnlicher traubiger Anhänge, die bei Decapoden von den Gallengängen aus ins Nierenlumen hineinhängen und als „Pankreas" bezeichnet werden. Die äußeren Oeffnungen stellen einfache Schlitze mit Ringmuskeln oder Papillen dar und sind ursprünglich wie bei anderen Mollusken der Kiemenwurzel zugeordnet (Fig. 7). Bei Decapoden werden sie weiter gegen vorn verlagert, wobei die Entleerung nicht mehr, wie bei Nautilus und Octopoden über die Kiemenvenen hinweg (Fig. 7), sondern darunter erfolgt.

Diese Verschiebung ist nur dadurch denkbar, daß der Vorhof im Bereich der Oeffnung einmal völlig ringförmig von der Niere umgeben wurde, was in der Entwickelung des Decapoden tatsächlich vorübergehend statthat.

Da hier auch der Pericardialtrichter mündet, kommt eine doppelte Renopericardialverbindung zustande, welcher aber im Gegensatz zu meiner früher geäußerten Ansicht nur ein Cölomoduct — topographisch nur eine Mündung im Cölom entspricht.

2 k) Das Cölomsystem (Leibeshöhle, Gonaden, Pericardialtrichter und Gonoducte). Die Cephalopoden besitzen unter den lebenden Mollusken das bestausgebildete Cölomsystem und erweisen sich darin, sowie in den Beziehungen der hierher gehörigen Organe zu den zentralen Gefäßen, Kiemen, Nieren, Osphradien, Hautdrüsen und den diese Organe versorgenden Nerven als die ursprünglichsten Mollusken überhaupt, die wir kennen. Es ist nämlich ganz unzweifelhaft, daß in den primären topographischen Verhältnissen dieses Komplexes eine echte Metamerie, ähnlich derjenigen typischer Cölomaten vorliegt, welche Ansicht zwar schon mehrfach geäußert, aber bis dahin mangelnder Sachkenntnis halber noch nie ausreichend begründet werden konnte.[1]) Die Leibeshöhle umschließt außer dem Herzen noch die Gonade, die Kiemenherzen (resp. Pericardialdrüsen), den Magen, sowie, bei Nautilus, beträchtliche Teile des Enddarms. Sie bildet (Fig. 3) einen geräumigen Spaltraum, der den ganzen hinteren Teil des Eingeweidesackes einnimmt (Fig. 3) und von einem äußerst zarten Epithel ausgekleidet wird, das die hereinhängenden Organe alle von außen überzieht. Sie ist bis auf zwei Paare von Ausführgängen („Cölomoducten") völlig abgeschlossen und von wässeriger Flüssigkeit erfüllt. Die Anlage der Leibeshöhle erfolgt durch Spaltung des Mesoderms in Form paariger Säckchen, welche in der Medianebene des Körpers unter Bildung eines dorsalen Mesenteriums zusammenstoßen. Von letzterem bleiben einige Teile dauernd erhalten, vor allem eine mittlere Partie, welche den Magen an der dorsalen Körperwand befestigt und die Gonade trägt und ein schmales Band, welches das Herz mit dem darunter liegenden Enddarm befestigt. Das erstere ist als Gastrogenitalligament (Gl), das letztere als Mesocardium zu bezeichnen. Ein ventrales Mesenterium kommt nicht zustande, da auch bei Nautilus der Enddarm nur unvollständig ins Cölom aufgenommen wird. Eine Schlinge desselben dringt sekundär bruchsackartig in dasselbe hinein und wird am Gastrogenitalligament befestigt. Die Gonade liegt zwischen den beiden Lamellen des letzteren; sie ist stets unpaar, doch ist dieses Verhalten bei Nautilus wohl durch die Reduktion der linksseitigen Anlage, bei den übrigen Cephalopoden dagegen durch mediane Verschmelzung der beiden zu erklären. Die männliche Gonade besitzt stets ein eigenes Lumen, das vom Keimepithel begrenzt wird (Samenkanälchen) und ins Cölom mündet (Fig. 3b), während die Eier durch Platzen der Cölomwand direkt in die Leibeshöhle, bei Nautilus in einen besonders abgekammerten Teil derselben (Fig. 3a, Ov), fallen.

Die weitere Ausleitung der Geschlechtsprodukte erfolgt durch das obere Paar von Cölomoducten, das für diesen Zweck in besonderer Weise differenziert erscheint und sich von seiner ursprünglichen Ausbildung stark entfernt hat. Dieselbe ist uns an dem unteren Paar, den „Pericardialtrichtern" („Nierenspritzen", „Renopericardialgängen") erhalten geblieben (Fig. 7, ptr.). Dieselben stellen Zipfel des Cöloms dar (auf der Figur abgeschnitten gedacht), welche über die untere Kiemenarterie und Kiemenvene hinweg, zwischen Vorhof und Nierenöffnung die Mantelhöhle erreichen und durch eine verschließbare Spalte mit derselben kommunizieren. Bei den übrigen Mollusken, auch bei den dibranchiaten Cephalopoden, hat sich auf die Mündung des Pericardialtrichters auch der Nierenausgang verschoben, was sich bei den topographischen Verhältnissen leicht verstehen läßt. Doch kommen auch

[1]) Dies kann auch hier nur kursorisch und zum Teil zwischen den Zeilen geschehen, da eine ausführliche Darstellung der Verhältnisse den Rahmen dieses Artikels überschreiten würde.

unter den Dibranchiaten und primitiven Gastropoden Formen vor, bei denen sich der Pericardialtrichter wieder frei gemacht hat und neben der Niere mündet (so Sthenoteuthis Cartrami unter den Oegopsiden). Die Umbildung der Gonoducte ist auch bei Nautilus beträchtlich, läßt sich aber topographisch unschwer verstehen, wenn man die Entwickelungsgeschichte der Dibranchiaten zum Vergleich heranzieht.

Aus derselben geht nämlich hervor, daß eine sekundäre Verschiebung der inneren Oeffnung gegen die Gonade hin stattfindet, während die äußere unter Verbindung mit einer ectodermalen Einstülpung ebenfalls eine Verlagerung erfährt. Wenn wir daraufhin die Figur 7 betrachten, so sehen wir die innere Oeffnung des Gonoductes (od) der Gonade genähert; die äußere mündet in die Eileiterdrüse (gl.od). Das ganze Organ zeigt aber sehr ähnliche Beziehungen zum Gefäßkomplex und der Niere, die der oberen Kieme entsprechen, wie der Pericardialtrichter zu denen der unteren. Er ist jedoch ein wenig nach innen verschoben, so daß obere Nierenöffnung und Geschlechtsöffnung getrennt erscheinen.

Zum weiteren Verständnis der topographischen Beziehungen ist hinzuzufügen, daß die Verschiebung der Gonoducte mit der Ausbildung einer Cölothelfalte zusammenhängt, mit welcher der Gonoduct nach innen rückte und welche eine unvollständige Abtrennung des unteren Cölomabschnittes, des „Pericards" von einem viel größeren oberen herbeiführt, der die Gonade einschließt. Dieses „Genitalseptum" (Fig. 3 Gs) kommt in viel schwächerer Ausbildung auch den Dibranchiaten zu und entsteht erst mit der Ausbildung der Geschlechtswege.

Viel komplizierter gestaltet sich die Entwickelung des männlichen Geschlechtsweges. Auch dieser mündet zuerst in eine Einstülpung des Ectoderms.

Diese Einstülpung entspricht der Eileiterdrüse, entwickelt sich aber nicht in ihrem Sinne, sondern wird zu einer einfachen Hauttasche, welche sich um den sich krümmenden Samenleiter herumlegt. Dieser gliedert sich früh in drei Abschnitte, den Samengang, die Spermatophorendrüse und den Canalis ciliaris, der, entsprechend wie der weibliche Gonoduct, in die Hauttasche mündet. Nahe der Öffnung entsteht nun eine Anlage, die dem weiblichen Geschlecht fehlt und aus der der ganze sekundäre Geschlechtsleiter hervorgeht. Dieselbe ist zunächst ungegliedert und stellt einen Blindsack dar, dessen distales Ende (pen) gegen die Oeffnung der Tasche vorwächst (die weiteren Bezeichnungen beziehen sich auf das spätere Schicksal der betreffenden Stellen der Anlage). Durch Auswachsen und Knickung entstehen nämlich aus derselben die accessorische Drüse, der Spermatophorengang mit dem „Appendix", die Spermatophorentasche und der Penis, welcher später durch Ruptur eine Oeffnung erhält. Bei Octopoden verschwindet der Canalis ciliaris und die Genitaltasche wird völlig geschlossen. Aehnlich bei Nautilus, wo die Teile im übrigen

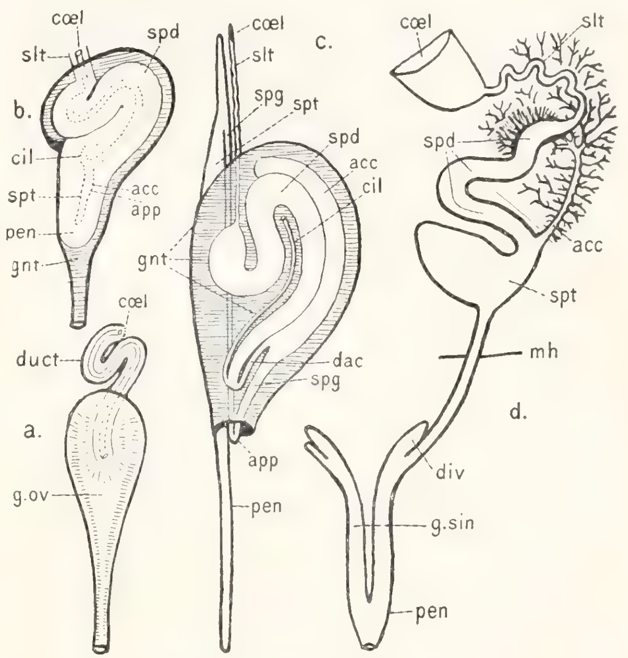


Fig. 9. Morphologie des Geschlechtsleiters der Cephalopoden. a) Anlage des weiblichen Geschlechtsapparates bei Loligo vulgaris. g.ov = Eileiterdrüse; duct = Eileiter; b) Anlage des männlichen Geschlechtsapparates von Loligo vulgaris. cöl = Mündung ins Cölom; slt = proximaler S. menleiter; spd = Spermatophorendrüse; cil = Canalis ciliaris; gnt = Genitaltasche; pen = Penis; die Bezeichnungen acc, app und spt geben die Stellen der Anlage an, aus denen die in Fig. 9c dargestellten Bildnngen entstehen; c) Schema des ♂ Geschlechtsapparates der Dibranchiaten. dac = Eingang zur Accessorischen Drüse (acc); spg = Spermatophorengang; app = Appendix; spt = Spermatophorentasche. d) Männlicher Geschlechtsleiter von Nautilus. mh = Grenze der Mantelhöhle; div = Penisdivertikel; g.sin = Rudiment des linken Geschlechtsleiters.

ein wesentlich anderes, aber keineswegs primitives Verhalten zeigen (Fig. 15d). Der Penis verschiebt sich in die Medianebene, woselbst die Organe beider Seiten zur Verschmelzung kommen.

Die Geschlechtswege sind bei dem Männ- von Calliteuthis, sowie bei allen weiblichen Oegopsiden und Octopoden paarig ausgebildet, sonst fehlt bei Dibranchiaten der rechte. Bei Nautilus dagegen ist der linke rückgebildet und zwar in beiden Geschlechtern. An seiner Stelle findet sich die „birnförmige Blase" (Fig. 7 B), welche als Rudiment betrachtet wird (?). Außerdem zeigt sich beim Männchen ein Rest des distalen Teiles (Fig. 9 g.sin.), woraus ein Vorhandensein der embryonalen Anlage geschlossen werden kann. Auch unter den Dibranchiaten

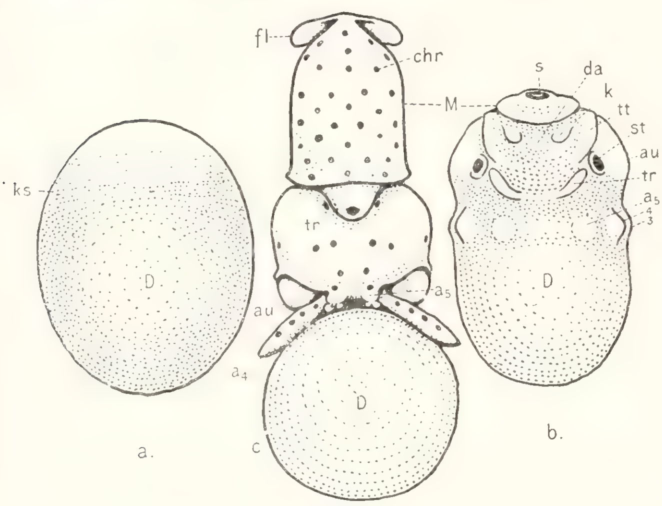


Fig. 10. Embryonen von Loligo vulgaris von der Ventralseite gesehen. a) Stadium mit mehrschichtiger mützenförmiger Keimscheibe. Dotter (D) zum großen Teil noch freiliegend; b) Dotter völlig umwachsen; es treten die äußeren Anlagen der Arme (a_3 bis $_5$) des Trichters (tr), der statischen Organe (st), der Trichtertaschen (tt), der Kiemen (K), des Mantels (M) und des Schalensackes (S) hervor. Die Stelle der Darmanlage und des späteren Afters ist mit „da" bezeichnet; c) der entwickelte Embryo mit abgeschnürtem Dottersack (D); die Augen sind im Begriff von der Cornealfalte überwachsen zu werden. Saugnäpfe, Flossen (fl) und Chromatophoren (chr) sind angelegt.

mit rudimentärem Geschlechtsleiter ist eine solche Anlage nachweisbar.

In der Spermatophorendrüse werden die Samenmassen in kompliziert gebaute Pakete gehüllt („Spermatophoren"), welche bei der Begattung am weiblichen Körper befestigt werden.

Das Cölomsystem der Octopoden zeigt im Jugendzustand ähnliche Verhältnisse wie die oben dargestellten; später verengt sich die Leibeshöhle in ihrem pericardialen Teil immer mehr. Erhalten bleiben von derselben 1. der die Gonade umgebende Teil, 2. die Gonoducte, 3. die „Wassergefäße", feine Kanäle, welche von der Genitalkapsel aus die Gonoducte begleiten, 4. eine Aussackung derselben, welche den Kiemenherzanhang umgibt, 5. die Pericardialtrichter. Das Herz und die Kiemenherzen, sowie der ganze Darm, liegen später außerhalb des Cöloms im Bindegewebe.

3. Entwickelungsgeschichte. Die Eier sind, wie bei vielen Wirbeltieren, von außerordentlicher Größe (ohne Hüllen bis 6 mm), was durch den Reichtum an Nahrungsdotter bedingt ist. Sie haben ungefähr die Form eines Vogeleies (Fig. 4a), wobei das Bildungsplasma am einen Pol liegt. Die Furchung ist eine meroblastische, symmetrische (?) und führt zu einer erst ein-, später durch noch nicht genügend klargelegte Vorhänge mehrschichtigen Keimscheibe, welche erst allmählich den Dotter umwächst (Fig. 4a).

Der eigentliche Embryo nimmt nur den einen Eipol ein, während aus dem Rest ein vorübergehendes Anhangsorgan, der „Dottersack" entsteht, der später wieder eingezogen wird. Er stellt bei manchen Formen (Oegopsiden) nur eine geringe Vorbuchtung unter dem Munde dar; besitzt dagegen bei anderen eine außerordentliche Größe, die des Embryos um das Vielfache übertreffend (Fig. 6). Dieser Zustand ist sekundär durch allmähliche Zunahme des Dotters entstanden zu denken, wodurch die Form des Embryos in der Weise verändert wurde, daß der ursprünglich dicht am Munde liegende Armkranz zum Rand der scheibenförmigen Embryonalanlage auseinandergezogen wurde (vgl. 10b mit der entsprechenden Fig. 11, wo der Vorgang sein Extrem erreicht hat).

Der innere Bau der Embryonen wird aus einigen Medianschnitten durch Loligoembryonen deutlich (Fig. 13—15). Das jüngste Stadium (entsprechend Fig. 10b) zeigt bereits eine Zusammensetzung aus drei Schichten:

Die äußerste, das Ectoderm (ect) erzeugt in Form einer Einstülpung die Anlage

des Vorderdarms (m) und bei s durch Ueberfaltung der später schalentragenden Epithelstrecke die des Schalensackes.

Die innere Schicht, das Entoderm (ent) ist zusammengesetzt aus zwei Elementen: 1. dem Dotterepithel, das als dünne Lage mit weit auseinanderliegenden Kernen die Dottermasse umgibt und 2. der eigentlichen Darmanlage (da), die derselben hinten mützenförmig aufsitzt. Wenn wir dieses Entoderm mit dem anderer Mollusken vergleichen, so muß uns diese Teilung als sekundärer Zustand erscheinen.

Die Dotterzellen gehören sonst dem Verband der geschlossenen Darmanlage an, und der Dotter ist intrazellulär. Die Anknüpfung ist darin gegeben, daß die Darmanlage auf diesem und späteren Stadien erst durch das Dotterorgan geschlossen wird und daß die Zellen des letztern gegen den Dotter ni ht scharf abgegrenzt sind. Das Dotterorgan ist demnach aus einer Gruppe von Entomeren entstanden zu denken, deren enormer Dottergehalt zusammengeflossen ist, während Plasma und Kern nur noch eine oberflächliche Schicht zu bilden imstande sind. Die Dotterzellen sind, wie bei anderen Mollusken, der Leberanlage zuzurechnen.

Die Figur 13 b und c stellen die weitere Entwickelung der Darmanlage dar. Man sieht von der Spitze der Mütze, welche zum Enddarm wird, eine Ausstülpung entstehen, aus welcher der Tintenbeutel hervorgeht. Die Mütze selbst wird zum Mitteldarm. Zwischen Ectodarm und Entoderm liegt als eine lockere Schicht von Zellen, ohne epithelialen Verband, das sogenannte Mesoderm. Es enthält Bildungsmaterial für Bindegewebe, Knorpel, Blutgefäße, Cölomwand, Keimzellen und Niere.

4. Systematik. I. Unterklasse Tetrabranchiata. Meist fossile Cephalopoden mit wohl ausgebildeter, äußerer, verkalkter und gekammerter Schale. Dieselbe beherbergt das Tier annähernd vollständig und ist entweder gerade, gebogen oder spiral aufgewunden. Lebende Formen mit zwei Paar Kiemen und Nieren. Kopffuß mit zahlreichen Tentakeln, ohne Saugnäpfe. Trichter aus zwei Lappen dütenförmig zusammengelegt. Mantel häutig. Augen einfach, gestielt; Chromatophoren fehlen. Einzige lebende Gattung:

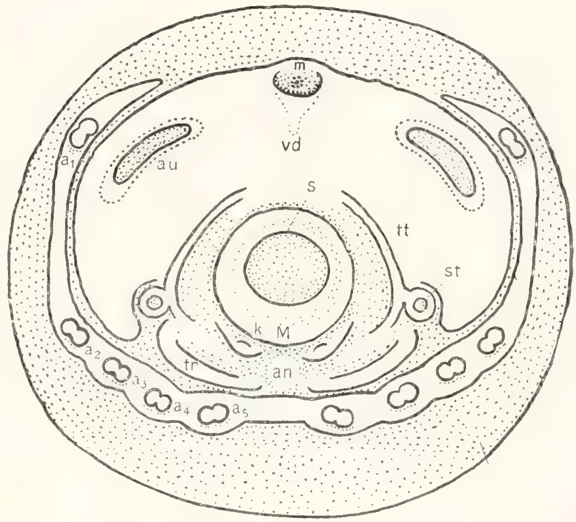


Fig. 11. Keimscheibe von Sepia officinalis mit den Anlagen der wichtigsten Organe. m = Mund; vd = Einstülpung des späteren Vorderdarms; au = Augenanlagen. Man beachte die zweiteiligen Armanlagen.

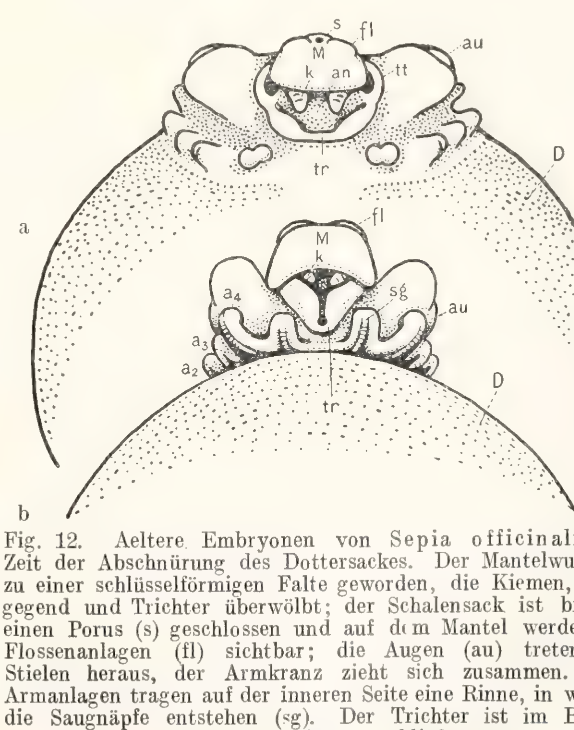


Fig. 12. Aeltere Embryonen von Sepia officinalis zur Zeit der Abschnürung des Dottersackes. Der Mantelwulst ist zu einer schlüsselförmigen Falte geworden, die Kiemen, Analgegend und Trichter überwölbt; der Schalensack ist bis auf einen Porus (s) geschlossen und auf dem Mantel werden die Flossenanlagen (fl) sichtbar; die Augen (au) treten auf Stielen heraus, der Armkranz zieht sich zusammen. Die Armanlagen tragen auf der inneren Seite eine Rinne, in welcher die Saugnäpfe entstehen (sg). Der Trichter ist im Begriff, sich zum Rohre zu schließen.

Nautilus. Nautilus pompilius (L.) im Stillen Ozean. Hierher die fossilen Nautiloidea und Ammonoidea (s. unten „Paläontologie“). Aus dieser Unterklasse ist die folgende hervorgegangen zu denken.[1])

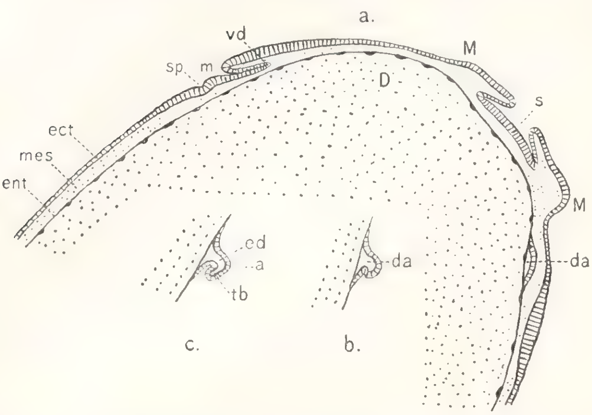


Fig. 13. Sagittalschnitt durch einen Loligoembryo des auf Figur 4b dargestellten Stadiums. Etwas schematisiert. Die Mantelanlage ist noch ein flacher Ringwulst (M—M). Die Dotterpartie ist weggelassen. Weitere Anlagen: sp = Giftdrüse; m = Mund; vd = Vorderdarm; s = Schalensack; da = Darm; ed = Enddarm; a = After; tb = Tintenbeutel; D = Dotter; ent = Entoderm; mes = Mesoderm; ect = Ectoderm. b) und c) sind weitere Stadien der Darmanlage.

II. Unterklasse Dibranchiata. Cephalopoden mit nur einem Paar Kiemen und Nieren (dem unteren von Nautilus homolog). Schale vom Mantel umwachsen, entweder gekammert oder in verschiedenem Grade rückgebildet. Mantel muskulös. Kopffuß mit 8—10 wohl ausgebildeten Armen mit Saugnäpfen. Trichter durch frühe Verwachsung der Lappen einheitlich. Augen hochausgebildet, in eine Augenhöhle eingezogen. Chromatophoren vorhanden.

1. Ordnung Decapoda. Zehnarmige Dibranchiaten mit wohl erhaltenem Cölom. Saugnäpfe gestielt und mit Hornring; sie können sich in Haken umwandeln. Innere Schale entweder gekammert, aus Phragmo-

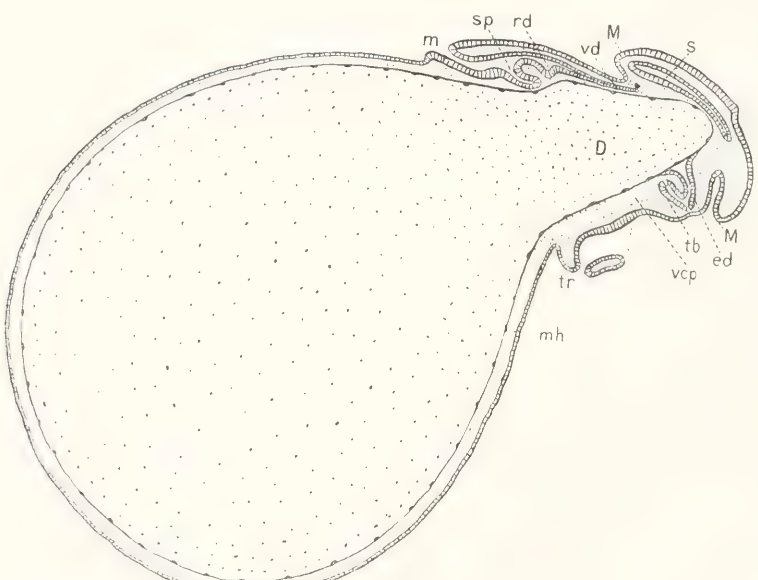


Fig. 14. Medianschnitt durch einen älteren Loligoembryo samt dem sich abgliedernden Dottersack. Das Dotterorgan beginnt sich in einen inneren und äußeren Abschnitt zu gliedern. Der Schalensack (s) und das Trichterrohr (tr) haben sich geschlossen und der Mantelwulst ist zur Mantelfalte (M) geworden, die allmählich über die Analgegend hinwegwächst. Im besonderen werden die ersten Anlagen der Blutgefäße als Lücken sichtbar (v cp).

[1]) Von den hieher gehörigen Formen sind allerdings die Weichteile größtenteils unbekannt und es können dieselben sehr wohl mehr oder weniger als 4 Kiemen besessen haben; doch erlauben die korrelativen Beziehungen der Organe zur Schale, trotzdem mit Sicherheit einen engeren Anschluß an Nautilus anzunehmen. Besser wäre es freilich gewesen, die Unterklassen auf Grund der Schalenmerkmale zu bezeichnen und zu charakterisieren.

conus, Proostracum und Rostrum bestehend oder von dieser Zusammensetzung ausgehend rück- und umgebildet (Fig. 10).

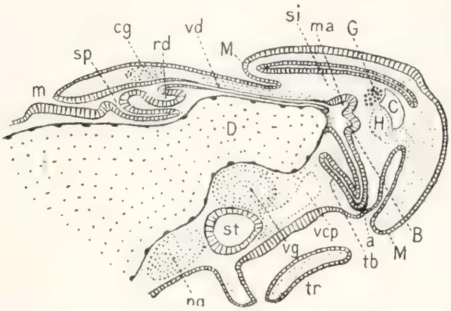


Fig. 15. Fertig differenzierter Embryo von Loligo vulgaris. Der Mitteldarm beginnt sich vom Dotterorgan abzuschnüren und gliedert sich in Magen (Ma), Blindsack (B) und Leber (seitlich). Er ist auch mit dem Vorderdarm (vd) in Verbindung getreten. Die Herzanlagen sind in der Medianebene zusammengetreten (H); darüber liegt die der Gonade (G), dahinter die des Cöloms (C). Auch die Ganglien, auf früheren Stadien auseinanderliegend, sind jetzt median vereinigt (cg pg vg), ebenso die Statocysten (st).

1. Unterordnung Belemnoidea. Fossile Decapoden mit ziemlich gleichartig ausgebildeten Armen, deren Saugnäpfe meist in Haken umgewandelt sind. Innere Schale vollständig, kalkig (Fig. 10b). Aus dieser Gruppe sind die beiden folgenden durch Spezialisierung hervorgegangen.

2. Unterordnung Myopsida. Decapoden mit typischen „Tentakelarmen“, die meist in eine Hauttasche an ihrer Basis zurückziehbar sind. Saugnäpfe nie zu Haken umgewandelt. Orbitalhöhle meist bis auf einen feinen Gang verschlossen und die Linse von einer Cornea bedeckt (Fig. 6b). Innere Schale entweder noch deutlich gekammert und verkalkt oder in verschiedenem Grade rudimentär. Die Arteria genitalis entspringt direkt aus dem Herzen. Flossen selbständig dem Mantel aufsitzend.

a) Spirulidae. Orbitalhöhle noch weit offen. Innere Schale wohlausgebildet, gekammert, mit deutlichem Sipho (Fig. 4d und e).

Einzige lebende Form: Spirula australis (Lam). Kosmopolitische Tiefenform mit rundlichen endständigen Flossen.

b) Sepiidae. Die Cornea trägt eine sekundäre Lidfalte, welche den Porus einschließt. Schale („Rückenschulpe“) kalkig mit undeutlichem Sipho und dicht blättriger Kammerung Fig. 4f und g, dient wie bei a vermöge ihres Luftgehaltes als Schwebeapparat. Flossen seitlich am Körper nach vorn ziehend (Fig. 2). Litoralformen.

Sepia officinalis (L.) gemeiner „Tintenfisch“ der atlantischen und Mittelmeerküsten Europas (Fig. 3b).

c) Sepiolidae. Augen mit sekundärer Lidfalte, welche den Porus nicht einschließt. Schale (Gladius) rudimentär. Flossen rundlich, rückenständig (Fig. 1f), Körper kurz gedrungen. Mantel durch einen Muskel ventral median an den Körper geheftet. Meist mit Leuchtdrüsen die dem Tintenbeutel seitlich ansitzen. Sepiola rondeletii (Leach). Mittelmeer.

d) Idiosepiidae. Schale rudimentär. Flossen rundlich, endständig; Körper gestreckt. Mantel wie bei c geheftet. Idiosepius pygmaeus (Steenstrup) (Fig. 1g). Zwergform des ostindischen Archipels.

e) Loliginidae. Innere Schale ein wohlausgebildeter horniger Gladius; federförmig. Augen ohne sekundäres Lid (Fi.g 12b). Flossen in der Jugend endständig, rundlich, später am Mantel in verschiedenem Maße nach vorn wachsend (Fig. 1a). Tiere schlank, Leibesende stumpf oder in eine Spitze ausgezogen. Ruhelose Schwimmer z. T. von bedeutender Größe (1 m).

Loligo vulgaris (Lam.). Verbreitung wie Sepia. Teuthis media (L.) mit zugespitztem Hinterende. Mittelmeer.

f) Lepidoteuthidae. Soweit bekannt den vorigen (Teuthis) ähnlich aber mit geheftetem Mantel wie bei c und mit schilderartigen Bildungen der Cutis. Daher der Name.

Lepidoteuthis Grimaldii (Joubin). Nur der Hinterkörper aus dem Magen von Walen bekannt. Atlantischer Ozean. Von bedeutender Größe (über 1 m).

3. Unterordnung Oegopsida. Decapoden mit weitoffener Orbitalhöhle (Fig. 6a). Tentakelarme oft den übrigen ähnlich (z. B. Ommatostrephes); nicht in Taschen zurückziehbar. Saugnäpfe vielfach während der späteren Entwickelung in Haken umgewandelt. Innere Schale durch den hornigen Gladius dargestellt, der nie verkalkt oder gekammert ist, aber oft ein Rudiment des Phragmocons als „Endconus“ trägt (Fig. 4c). Die Arteria genitalis entspringt aus der hinteren Aorta. Die Flossen der Larven sind wie bei Loligo endständig und selbständig am Mantel befestigt. Später vereinigen sie sich median und wachsen am letzteren nach vorn. Ihre typische Gestalt ist die der Figur 1b. Ruhelose Schwimmer des offenen Meeres. Zum Teil von bedeutender Größe. Viele sind Tiefenformen und tragen Leuchtorgane. Von den zahlreichen, oft noch ungenügend bekannten und nicht einwandfrei abgegrenzten Familien sind die wichtigsten folgende:

a) Enoploteuthidae: Gladius mit Fahne, ohne Endconus. Saugnäpfe aller Arme wandeln sich zu Haken um. Tiefenformen mit Leuchtorganen.

Abraliopsis morisii (Vérany). Kosmopolitisch.

b) Onychoteuthidae, Gladius mit rudimentärer Fahne. Endconus mit aufgesetztem Dorn (Fig. 10c), nur an den Tentakelkeulen werden Haken ausgebildet.

Onychoteuthis banksii (Leach). Kosmopolitisch. Leuchtorgane in der Mantelhöhle.

c) Veranyidae. Gladius wie bei a. Tentakelarme gehen im Verlauf der späteren Entwickelung verloren. Arme mit Haken. Octopodoteuthis sicula (Rüppell). Körper gallertartig durchsichtig. Mittelmeer.

d) Cranchiidae. Mantel mit dem Trichter und Nacken verwachsen. Gladius ohne Fahne, mit langem Endconus. Selten werden die Saugnäpfe der Tentakel in Haken umgewandelt.

Cranchia scabra (Leach). Mittelmeer.

e) Chiroteuthidae. Mantel frei. Gladius wie d, charakteristische Larven (Doratopsis) mit verlängertem Hals und Querträger.

Chiroteuthis veranyi (Férussac). Mittelmeer; Atlantischer Ozean.

f) Histioteuthidae. Gladius mit Fahne, ohne Conus. Flossen rundlich, hinter dem stumpfen Leibesende vereinigt. Ventralseite mit Leuchtorganen.

Histioteuthis bonellii (Férussac). Dorsale und laterale Arme durch eine Art Schwimmhaut verbunden. Mittelmeer; Atlantischer Ozean.

Calliteuthis reversa (Owen). Ohne Schwimmhaut. Kosmopolitisch.

g) Ommatostrephidae. Gladius ohne Fahne mit kleinem Conus. Trichterknorpel dreieckig mit Längs- und Querrinne. Larven mit einem durch vorübergehende Verschmelzung der Tentakelarme gebildeten Rüssel („Rhynchoteuthis" Chun).

Ommatostrephus sagittatus. Mittelmeer. Atlantischer Ozean.

Sthenoteuthis bartrami Lesueur. Kosmopolitisch.

h) Architeuthidae. Gladius mit Fahne und Conus. Flossen endständig. Arme sehr lang.

Architeuthis princeps (Verill), Atlantischer Ozean. Riesencephalopoden, bis 18 m lang.

2. Ordnung Octopoda. Achtarmige Dibranchiaten mit reduzierter Leibeshöhle, ohne Buccaltrichter. Mantel im Nacken mit dem Kopf verwachsen, medioventral durch einen Muskel geheftet. Saugnäpfe ohne Hornringe und abgegliederte Stiele. Diese Ordnung ist durchaus selbständig, d. h. nicht näher mit irgendeiner anderen Dibranchiatengruppe verwandt.

1. Unterordnung Lioglossa. Inneres Rudiment der Schale einteilig quer ausgezogen, Flossen erhalten; Saugnäpfe einreihig; Arme mit zwei Reihen von Cirren. Radula rückgebildet.

a) Cirrhoteuthidae. Arme durch eine sehr große Schwimmhaut schirmartig verbunden. Mantelöffnung bis auf einen kleinen Ausschnitt für den Trichter zugewachsen.

Cirrhoteuthis magna (Hoyle), Opisthoteuthis depressa (Verill). Letztere Form plattgedrückt, ohne abgesetzten Eingeweidesack. Tiefsee.

2. Unterordnung Trachyglossa. Schulp nur in zwei kleinen seitlichen Resten („Knorpelstäbchen") erhalten oder fehlend. Arme ohne Cirren. Radula wohl entwickelt. Flossen fehlen meist. Saugnäpfe ein- bis zweireihig. Brutpflege.

a) Polypodidae. Knorpelstäbchen im Mantel vorhanden. Hectocotylisierter Arm nur an der Spitze umgebildet, bei der Begattung nicht abgelöst. Männchen ungefähr ebenso groß oder größer als das Weibchen. Primäres Unterlid zu einer „Pseudocornea" entwickelt. Formen der litoralen Zone. Polypus (Octopus) vulgaris (Lam.) Kosmopolitisch, Arme mit 2 Reihen von Saugnäpfen. Moschites (Eledone) moschata (Lam.). Mittelmeer. Mit einer Reihe von Saugnäpfen.

b) Philonexidae. Innere Schale verschwunden. Hectocotylus stark umgebildet, vor Gebrauch in einer Tasche getragen, bei der Begattung abgelöst und in der Mantelhöhle des ♀ verbleibend. ♂ viel kleiner als das ♀. Orbitalhöhle über der Linse offen (Fig. 6c). Saugnäpfe zweireihig. Pelagische Formen.

Tremoctopus (Philonexis) violaceus (Delle Chiaje), Mittelmeer.

Argonauta argo (L.) ♀ mit einer von den verbreiteten Dorsalarmen gebildeten papierdünnen Schale, in welcher die Eier sich entwickeln.

Hierher auch Alloposus und Ocythoë.

5. Oekologie. Die Anpassungserscheinungen der Cephalopoden sind außerordentlich mannigfaltig und eigenartig, was vor allem durch die hohe Ausbildung des Zentralnervensystems bedingt ist. — Sämtliche Arten sind ausschließlich marin und es scheint, daß ein Uebergang ins Süßwasser niemals stattgefunden habe. Nach der speziellen örtlichen Anpassung kann man vor allem zwei Typen unterscheiden: pelagische und Grundformen. Die ersteren kennen nur schwimmende Bewegung, in der sie eine außerordentliche Vollkommenheit besitzen, welche einigen sogar erlaubt, sich auf der Flucht nach Art der fliegenden Fische unter Mithilfe ihrer Flossen über das Wasser emporzuschnellen („flying Squid"), wobei sie nicht selten auf das Deck von Schiffen fallen. Die letzteren sind in der Ruhe an den Grund gebunden und besitzen zum Teil die Fähigkeit mit Hilfe ihrer Arme zu kriechen (Octopoden), während andere sich auch dicht über dem Grunde nur schwimmend bewegen (Sepia, Sepiola). Beide Typen zerfallen weiter nach der Anpassung an verschiedene Tiefen, wobei die Abnahme und der schließliche Mangel des Sonnenlichtes nach der Tiefe hin die Verschiedenheit der Lebensbedingungen ergibt. Eine eigenartige Anpassung der meisten Tiefseecephalopoden stellen die Leuchtorgane der Haut dar. Dieselben entsenden vielfach buntes Licht und sind zum Teil so angeordnet, daß sie das Gesichtsfeld des Tieres erleuchten, zum Teil machen sie das Tier selbst sichtbar und kenntlich für Artgenossen oder Beutetiere, die angelockt werden sollen. Ein besonderes Interesse verdient der Farbwechsel. Derselbe dient bei den Grundformen der Küstenzone (Sepia, Octopus, Eledone) vor allem zur Nachahmung der wechselnden Unterlage und ist vom Gesichts- und Tastsinn abhängig.

Die Anpassung wird wesentlich vervollkommnet durch die Möglichkeit, vermittels der Hautmuskulatur die verschiedensten Fortsätze und Höckerbildungen auf dem Körper zu erzeugen, wodurch Octopus z. B. einen mit Algen besetzten Stein täuschend nachzuahmen vermag. Zur aggressiven und defensiven Deckung dienen außerdem verschiedene Reflexe und Instinkte. So graben sich Sepia und Sepiola mit Hilfe ihrer Flossen in den Sand, Octopus zwischen zusammengehäufte Steine ein, wobei nur Augen und Atemöffnungen frei bleiben. Diese Stellungen werden fast nur zu nächtlichen Raubzügen verlassen; tagsüber lauern die Tiere so auf vorüberziehende Beuteobjekte. Als solche sind vor allem Krebse, sowie Fische und andere Cephalopoden, nicht zum wenigsten auch kleinere Tiere derselben Art zu bezeichnen. Alle Cephalopoden sind gefräßige Räuber und eingefleischte Kannibalen. Ihre Schwärme verkleinern sich an Zahl, je größer die Tiere werden, vor allem auch dadurch, daß die schwächeren Exemplare fortwährend von den übrigen aufgezehrt werden. Die Decapoden erhaschen ihre Beute mit Hilfe der vorgeschleuderten Tentakelarme, wobei sie eine außerordentliche Treffsicherheit an den Tag legen.

Das Ausspritzen der Tinte dient besonders bei Sepia als wirksames Schutzmittel: in der dadurch erzeugten trüben Wolke kann sich die verfolgte Sepia durch eine blitzschnelle seitliche Bewegung retten.

Die pelagisch lebenden Formen weisen vielfach grelle Farben auf, und bedienen sich ihres Chromatophorenapparates wohl auch als Schreckmittel. Wenn ein Schwarm fliehender Loligo plötzlich eine purpurrote Färbung annimmt, dürfte dies sicher eine verblüffende Wirkung auf den Verfolger (größere Cephalopoden, Fische, Cetaceen) ausüben.

Das Chromatophorenspiel ist bei diesen hoch organisierten und meist sozial lebenden Tieren auch Ausdrucksmittel. Alle Stimmungen und Affekte, auch der Gesundheitszustand spiegeln sich darin wieder. Von außerordentlicher Lebhaftigkeit ist es bei Kämpfen, vor allem aber bei den Liebesspielen und bei der Begattung.

Bei diesem Vorgang, der schon von Aristoteles beobachtet wurde, werden die Spermatophoren vom Männchen entweder in der Nähe des Mundes (Nautilus, meiste Myopsiden), in der Mantelhöhle (Oegopsiden, Sepioliden) oder im Eileiter (Octopoden) des Weibchens befestigt, wobei sie sich durch Zerrung gewisser Teile entladen. Die Uebertragung geschieht mit Hilfe des hectocotylisierten Armes, dem seinerseits die Spermatophoren vom Penis und Trichter zugeleitet werden. Die Art der Befestigung kann nicht beobachtet werden. Nach derselben findet man die Spermatophoren in Bündeln fest an der Haut kleben, während sie durch einen feinen Kanal allmählich ihr Sperma ausströmen. Bei den Decapoden findet dabei vielfach ein richtiger Kampf zwischen den Geschlechtern statt, wobei das Weibchen überwältigt und erst nach Beendigung der Aufgabe wieder freigegeben wird; bei Octopus und Verwandten dagegen wird aus einiger Entfernung nur die Spitze des hectolysierten Armes in die Mantelhöhle des stillsitzenden Weibchens eingeführt. Rätselhaft ist der Vorgang bei den pelagischen Philonexiden. Man findet bei den Weibchen derselben den augenscheinlich bei der Begattung abgerissenen Hectocotylus lebend in der Mantelhöhle, oft in der Mehrzahl.

Die neapolitanischen Fischer nützen die Heftigkeit des Sexualaffektes bei Sepia officinalis für den Fang aus: sie binden ein Weibchen mit dem Hinterende an eine Schnur und lassen es in die Tiefe, um es bald darauf, mit einem Männchen vereinigt wieder heraufzuziehen. Diese Prozedur kann mit demselben Weibchen sehr oft wiederholt werden.

Die Eier werden durch das ausströmende Sperma entweder schon im Eileiter (Octopoden) oder erst bei der Ablage befruchtet. Sie sind stets von einer zähen Haut („Chorion“) umgeben, welche bei Octopoden die einzige Hülle darstellt. Sonst kommen dazu gallertige Scheiden, welche durch Eileiter- und Nidamentaldrüsen bei der Ablage gebildet werden. Die Eier entwickeln sich bei Ocythoë bis zum Ausschlüpfen im Eileiter; sonst werden sie einzeln oder in traubigen Massen abgelegt, bei Oegopsiden flottierend, bei den Uebrigen an festen Gegenständen des Meeresgrundes befestigt. Argonauta trägt ihre Eier bis zum Ausschlüpfen in der Schale mit. Diese Brutpflege ist schon bei den Weibchen der übrigen Octopoden angebahnt, welche ohne Nahrung zu sich zu nehmen, wochenlang bei den zwischen Felsen abgelegten Eiern sitzen, sie in Bewegung erhalten und ihnen durch den Trichter einen beständigen Wasserstrom zuführen. Die besonders dotterreichen Eier mancher Litoralformen (Sepia, Sepiola, Eledone) entwickeln sich innerhalb ihrer Hüllen fertig; die anderen machen eine Art Metamorphose durch.

Die pelagischen Jugendformen, sowie auch die kleinsten Arten sind durch völlige Durchsichtigkeit ausgezeichnet. Dieselben besitzen bei den Decapoden (Loliginiden, Oegopsiden) stets kleine endständige Flossen und sind in ihrer sonstigen Ausbildung für die einzelnen Familien charakteristisch. Sie wurden vielfach als selbständige Arten beschrieben, die der Ommatostrephiden als Rhynchoteuthis (Chun), die der Ony-

choteuthiden als Teleonychoteuthis (Pfeffer), die der Chiroteuthiden als Doratopsis (de Rochebrune) usw. Die Larven der Octopoden sind mit Büscheln von Chitinborsten besetzt, die in Einsenkungen der Epidermis entstehen. Das Alter der Cephalopoden ist schwer festzustellen; die einen werden mit einem, andere mit 2 Jahren geschlechtsreif, wachsen aber später noch weiter. Da die größeren Tiere allmählich nach der Tiefe wandern, entziehen sie sich für gewöhnlich unserer Beobachtung. Gewisse Riesenformen unter den Octopoden und Oegopsiden dürften ein beträchtliches Alter besitzen. Auch die „pelagischen" Formen entfernen sich vielfach nicht über ein ihrer Größe entsprechendes Maß von der Küste der entlang sie sich dementsprechend verbreiten. Da außerdem das Klima gewisse, wenn auch sehr weite Grenzen setzt, beschränkt sich das Verbreitungsgebiet vieler der bekannten Arten auf die nördliche oder südliche und östliche oder westliche Uferzone der größeren Meeresgebiete. Innerhalb dieser Grenzen aber findet man dieselben gewöhnlich weithin verbreitet. Einige pelagische Arten des atlantischen Gebietes finden sich gleichmäßig an den örtlichen und westlichen Küsten (Sthenoteuthis bartrami, Illex illecebrosus u. a.) während andere überhaupt kosmopolitisch sind (Argonauta argo, Octopus vulgaris, Onychoteuthis banksii und viele Tiefenformen); für die Gattungen als Ganzes ist das letztere die Regel. Was speziell die uralte Gattung Nautilus betrifft, die einst allgemein verbreitet war, so ist sie heute auf den stillen Ozean beschränkt.

Literatur. **St. delle Chiaje,** *Memorie sui Cefalopodi. Memorie sulla storia e notomia degli animali senza vertebre del regno di Napoli. Napoli 1829.* — **A. E. Férussac et A. d'Orbigny,** *Histoire naturelle générale et particulière des Céphalopodes acétabulifères vivants et fossiles, Paris 1835 à 1848.* — **J. B. Vérany,** *Mollusques méditerannéens observés, décrits .... 1ère partie, Céphalopodes de la Méditerannée, Gênes 1847 à 1851.* — **A. E. Verrill,** *Report on the Cephalopoda of the Northeastern Coast of America, Washington 1882.* — **H. Keferstein,** *Malacozoa cephalopoda. In Bronn, Klassen und Ordnungen, Leipzig 1862 bis 1866. Mit Angabe der älteren Literatur.* — **W. E. Hoyle,** *The Voyage of H. M. S. Challenger, Zoology, Part. XLIV Report on the Cephalopoda 1886.* — **E. Korschelt und K. Heider,** *Lehrbuch der vergl. Entwicklungsgeschichte der wirbellosen Tiere, Jena 1890.* — **G. Jatta,** *I Cefalopodi (Sistematica) 23. Monographie in „Fauna und Flora des Golfes von Neapel", Berlin 1896.* — **A. Lang,** *Mollusca im Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der wirbellosen Tiere, II. Auflage bearbeitet von K. Hescheler, Jena 1900 (enthält ein ausführliches Literaturverzeichnis).* — **R. Hesse,** *Untersuchungen über die Organe der Lichtempfindung bei niederen Tieren, 6. Die Augen einiger Mollusken, Zeitschr. wiss. Zoologie, Bd. 68, 1900.* — **L. Joubin,** *Cephalopodes provenant des campagnes de la „Princesse Alice" (1891 bis 1897) in Résumés des Campagnes Scientifiques. Monaco. Fasc. 17, 1900.* — **G. Pfeffer,** *Synopsis der myopsiden Cephalopoden, Jahrb. Wiss. Anst., Hamburg 1900.* — **B. Dean,** *Notes on living Nautilus. Americ. Naturalist, Vol. 35, 1901.* — **K. Hescheler,** *Sepia officinalis. L. Der gemeine Tintenfisch. Ein Beispiel der Untersuchung eines Tieres auf vergleichend anatomischer Grundlage. Neujahrsblatt d. Naturf. Ges., Zürich 104. Stück. 1902.* — **C. Chun,** *Ueber die Natur und die Entwickelung der Chromatophoren bei den Cephalopoden. Verh. d. D. Zool. Ges., 12. Vers. 1902.* — **A. Willey,** *Contribution to the natural history of the pearly Nautilus. Zool. Results, Willey, Cambridge 1902.* — **L. E. Griffin,** *The anatomy of Nautilus pompilius. Memoirs National Acad. Sc. Washington. Vol. 8, 1903.* — **E. Teichmann,** *Die frühe Entwickelung der Cephalopoden. Verh. d. D. Z. Ges., 13. Vers., 1903.* — **W. H. Hoyle,** *A diagnostic key to the Genera of recent dibranchiate Cephalopoda. Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc., Vol. 48, 1904.* — **W. Th. Meyer,** *Die Anatomie von Opisthotenthis depressa. Bd. 85, 1906.* — **W. Marchand,** *Studien über Cephalopoden. 1. der männliche Leitungsapparat der Dibranchiata. Zeitschr. Wiss. Zool., Bd. 86, 1907.* — **W. Döring,** *Ueber Bau und Entwickelung des weiblichen Geschlechtsapparates der myopsiden Cephalopoden. Zeitschr. Wiss. Zool., Bd. 91, 1908.* — **G. Pfeffer,** *Die Cephalopoden; in Nord. Plankton, Kiel und Leipzig 1908.* — **V. Bauer,** *Einführung in die Physiologie der Cephalopoden. Mitteil. d. zool. Station Neapel, Bd. 19, 1909.* — **W. E. Hoyle,** *A Catalogue of Recent Cephalopoda. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Vol. 17, 1909.* — **Ad. Naef,** *Die Organogenese des Cölomsystems und der zentralen Blutgefäße von Loligo. Jen. Zeitschr. Naturw., Bd. 45, 1909,* — **L. W. Williams,** *The anatomy of the common Squid, Loligo Pealii, Lesueur, Leiden 1909.* — **C. Chun,** *Cephalopoden I. Teil: Oegopsida; in Wissenschaftliche Ergebnisse d. deutschen Tiefseeexpedition B. 18, Jena 1910. II. Teil in Vorbereitung.* **Derselbe,** *Spirula australis (Lam), Berichte d. Math. Physik. Kl. d. Sächs. Ges. d. Wiss., Bd. 62, 1910.* — **A. Naef,** *Zur vergl. Anatomie und Entwickelungsgeschichte des Blutgefäßsystems der Cephalopoden. Zool. Anz., Bd. 36, 1910.* — **W. Meyer,** *Die Spermatophoren von Polypus (Octopus) vulgaris ibid, B. 37, 1911.* — *In Vorbereitung* **Ad. Naef,** *Cephalopoda, II. Teil, Anatomie, Entwickelung, Oekologie usw. in „Fauna und Flora des Golfes von Neapel".* — **Derselbe,** *Teuthologische Notizen, Zool. Anz. Bd. 38, 1912.*

A. Naef.

Cephalopoda.

Paläontologie.

1. Einleitendes. 2. Bau und Wachstum der Nautilusschale. 3. Tetrabranchiata: a) Nautiloidea: α) Schalenformen. β) Anfangskammern. γ) Wohnkammern und Mundränder. δ) Skulpturen. ε) Septen und Suturen. ζ) Siphonalbildungen. η) Bau des Weichkörpers, Lebensweise. ϑ) Systematik und Stammesgeschichte. ι) Zeitliche Verbreitung. b) Ammonoidea: α) Schalenformen. β) Anfangskammern. γ) Schalenbau, Wohnkammern und Mundränder, Aptychen. δ) Skulpturen. ε) Septen, Suturen, Sipho. ζ) Ontogenie. η) Lebensweise. ϑ) Systematik und Stammesgeschichte. ι) Geologische Verbreitung und Bedeutung. 4. Dibranchiata. a) Belemnoidea. b) Spiruloidea. c) Sepioidea. d) Chondrophorida. e) Oktopoda. 5. Zusammenfassung.

1. Einleitendes. Mehr als alle anderen Klassen der Mollusken haben die Cephalopoden in paläontologischer wie geologischer Beziehung Bedeutung erlangt. Kalk-, seltener Konchiolinschalen fossiler Cephalopoden sind — weit mehr als 9000 Arten angehörend — seit den Zeiten des Unterkambrium bekannt. Vorwiegend sind es äußere Schutzschalen, dann innere, stützende Schalen, welche wir fossil kennen. Seltener sind verkalkte Kieferteile erhalten und Haken von Fangarmen. Von vielen †Ammoniten[1]) sind den Opercula der Gastropoden vergleichbare Deckel, die Aptychen, erhalten. Aeußerst selten sind Reste der Weichkörper fossilisiert: E. Fraas konnte aus dem oberen Lias von Württemberg einen nahezu vollständigen Tintenfisch, †Geoteuthis Zitteli, beschreiben; von mehreren †Belemniten und einzelnen anderen Dibranchiaten sind Teile des Körperumrisses, der Arme, verkohlte Tintenbeutel, fossilisierte Muskelreste erhalten.

In manchen Formationen und Stufen treten die Cephalopoden in riesigen Mengen auf. Vom Devon bis zur oberen Kreide sind sie mit die besten Charakteristika mariner Faunen und vielfach leisten sie der Stratigraphie als „Leitfossilien" wichtigste Dienste.

Aus allen Fazies mariner Ablagerungen sind Cephalopoden bekannt geworden. Doch nicht in allen treten sie gleichmäßig auf. Im allgemeinen werden ihre Schalen in kalkigen, mergligen und in vielen tonigen Ablagerungen besonders häufig angetroffen.

Alle Cephalopoden aus dem Paläozoikum und die weitaus überwiegende Zahl derjenigen aus mesozoischen Ablagerungen sind durch äußere, gekammerte Schutzschalen überliefert, welche sich in ihrem Bau teils vollkommen, teils wenigstens in den Hauptzügen der gekammerten Schale des lebenden Nautilus gleich verhalten. Ihre Träger — die Nautiloideen und †Ammonoideen — werden darum von den meisten Systematikern mit der einzigen, lebenden Vierkiemergattung Nautilus L. als Unterklasse der Tetrabranchiata (Owen) zusammengefaßt, obwohl die fossilen Schalen keinen beweisenden Anhalt zur Entscheidung des Tetrabranchiatencharakters der einst damit verbundenen Weichkörper liefern.

Seit der oberen Trias sind ferner in erheblicher Zahl verschieden gestaltete und struierte Schalen — teils Kalk-, teils Konchiolinschalen — erhalten, welche, wie in erster Linie die †Belemniten, als innere Schalenbildungen mit denen lebender Dibranchiaten in Verbindung zu bringen sind. Für die einstigen Träger solcher Schalen läßt sich zwar wieder kein zwingender Anhalt hier für die Zweizahl ihrer Kiemen gewinnen; sie werden trotzdem mit der überwiegenden Menge der lebenden Cephalopoden als Unterklasse der Dibranchiata (Owen) vereinigt.

Des öfteren wurden Versuche gemacht, die Cephalopoden unter besonderer Betonung der fossilen Schalenformen anders zu ordnen. So unterschied F. A. Bather 1888: 1. Nautiloidea, 2. Ammonoidea, 3. Coleoidea (= Dibranchiata); derselbe Autor teilte 1894 die Cephalopoden in 1. Lipo-protoconchia (= Nautiloidea) das sind Formen mit vergänglichem (nicht verkalktem oder abgeworfenem) „Protoconch", also ohne in der Schale erhaltene Embryonalkammer, 2. Sosi-protoconchia (= Ammonoidea und Coleoidea), das sind Formen mit erhaltungsfähigem, verkalktem Protoconch. G. Steinmann verficht seit 1888 die Einteilung in: 1. Nautiloidea, 2. †Ammonoidea (denen die oktopoden Dibranchiaten zugerechnet werden), 3. Belemnoidea (welche auch die dekapoden Dibranchiaten umfassen). E. H. J. Schwarz stellte 1894 die Lage der Schale zum Weichkörper für systematische Zwecke in den Vordergrund und unterschied: 1. Ectocochlia (Nautiloidea, †Ammonoidea, Octopoda), 2. Endocochlia (†Belemnitidae, Sepiadae, Teuthidae, Spirulidae, d. h. von lebenden Cephalopoden die dekapoden Dibranchiaten). Solche Versuche vermeiden in berechtigt scheinender Weise eine bestimmte Stellungnahme zu der auf die Kiemenzahl begründeten Systematik der rezenten Cephalopoden. In Wirklichkeit bieten sie keinen sachlichen Gewinn und zum Teil entbehren sie des Beweises für ihre Exaktheit: so ist immer noch nicht die seit E. Suess besonders von Steinmann verfochtene genetische Verbindung der †Ammoniten mit der lebenden Oktopodengattung Argonauta erwiesen worden.

Wenn hier im folgenden die fossilen Cephalopoden im Einklang mit der allgemein gebrauchten Systematik in die beiden Unterklassen der Tetrabranchiata und Dibranchiata eingeordnet werden, so soll damit nicht auf die Kiemenzahl ein besonderes Gewicht gelegt werden. Vielmehr soll nur betont sein, daß von den Schalen der fossilen Cephalopoden in morphologischer Beziehung der eine — größere — Teil dem tetrabranchiaten Nautilus gleichwertig ist, während der andere — weniger umfangreiche — Teil engere morphologische Beziehungen zu den Schalenbildungen lebender dibranchiater Cephalopoden aufweist. Die morphologischen Beziehungen lassen sich auch als phyletische deuten, wie das u. a. aus der zeitlichen Aufeinanderfolge analog struierter Schalen hervorgeht.

2. Bau und Wachstum der Nautilusschale. Alle äußerlichen und innerlichen Cephalopodenschalen mit Ausnahme der Kalkschale des Weibchens von Argonauta,

---

[1]) Ein † vor einem Gruppen-, Gattungs- oder Artnamen bedeutet: nur fossil bekannt.

lassen sich in morphologische, und mehr oder weniger klar auch in phyletische Beziehungen zu der Schale des heute lebenden Nautilus bringen (vgl. zoolog. Teil S. 250, Fig. 4). Die Nautilusschale bietet in ihrem Bau und in ihren Beziehungen zum Weichkörper des Tieres die Grundlage für die Beurteilung aller Cephalopodenschalen.

Die in einer Ebene spiral eingerollte, bilateral symmetrische, äußerliche Schale von Nautilus entspricht einem gekammerten Kegel, in dessen vorderer, größter Kammer, der Wohnkammer, der sackförmige Weichkörper des Tieres liegt. Dieser ist durch den Mantelrand am vorderen Schalenende, dem Mundrande, befestigt. Eine zweite, innigere Befestigung des Tierkörpers hat im Hintergrunde der Wohnkammer statt. Hier ist der Eingeweidesack im Bereich der nierenförmigen Endigung der großen Seitenmuskeln und eines rings um den Körper laufenden Haftbandes, des Annulus, fest an die Innenseite der Schale geschmiegt. Die procölen Scheidewände, die Septen der Luftkammern, hinter der Wohnkammer sind durchbohrt. Durch die gasgefüllten, nach Vrolik an Stickstoff besonders reichen Luftkammern zieht eine rohrförmige Ausstülpung des Eingeweidesackes, der Sipho, bis in die erste, stumpf napfförmige Luftkammer zurück.

Die Einrollung des Kegels zu der planspiralen Schale ist exogastrisch: die Ventralregion liegt auf der konvexen Außenseite der Spiralschale. Mit Ausnahme des ersten Umgangs, der sich um ein offenes Windungszentrum, eine „Nabeldurchbohrung" legt, wird bei der Einrollung die Ventralregion jedes früheren Umgangs von der Dorsalregion jedes folgenden weit umfaßt. Dadurch entsteht auf den Seiten, Flanken, ein trichter-treppenförmiger Nabel, der bei Nautilus pompilius durch einen kalkigen Kallus geschlossen wird.

Die in der Nabelgegend dickere, bei erwachsenen Exemplaren auf den Flanken und außen wenig mehr als 1 mm messende Schale wird hauptsächlich aus 2 Schichten aufgebaut (Fig. 1). Die äußere, Porzellanschicht, pz, (Periostracum), milchig weiß bis gelblich gefärbt, nimmt etwa $^1/_3$ der Schalendicke ein. Sie wird aus rundlichen, dichtgelagerten Aragonitkörperchen aufgebaut. Feine, dem Vorder-Mundrande der Schale gleichsinnig gerichtete Anwachslinien, ebenso wie zugleich auf Mantelrandverletzungen beruhende, beim Weiterbau fortgesetzte Schalennarben beweisen, daß diese äußere Schalenschicht ein Produkt des Mantelrandes ist. Durch eine dünne, gegen außen unregelmäßig abgegrenzte Zone ohne bestimmte Struktur wird die Porzellanschicht von der dickeren, inneren Schalenschicht getrennt. Diese innere, Perlmutterschicht pl_1 (Ostracum), besteht aus äußerst dünnen, parrallelen Lagen von Aragonit, welche nach vorne unter äußerst spitzem Winkel gegen die Porzellanschicht stoßen und von dichtstehenden, zur Außenfläche senkrechten dunklen Linien gekreuzt werden. Die Oberfläche des Mantels ist es, welche die Perlmutterschicht ausscheidet.

Die Porzellanschicht umgibt übrigens nur im Anfangsteil der Nautilusschale die Röhre ringsum. Sobald der Vorderteil der ersten Windung sich auf die Ventralseite des Schalenanfangs legt, wird nur noch auf den Flanken und der Externseite Porzellansubstanz ausgeschieden, also von Nabelrand zu Nabelrand, während Perlmuttersubstanz ringsum — im Flächenkontakt des Mantels mit der Schale — die Innenwand auskleidet (pl_2).

Flanken und Externseite der Schale werden bis über den Beginn der letzten Windung, so weit die Umhüllung einer Windung durch die folgende reicht, von einer schwarzen Schicht (ss) bedeckt. Diese, zwischen der Porzellanschicht des einen und der Perlmutterschicht der Dorsalregion des folgenden Umgangs gelagert, ist dicht, reich an kohliger Substanz, enthält aber auch karbonatisches Material; sie ist oberflächlich uneben, z. T. gerunzelt, auch rissig. Der dorsale, zungenförmige Mantellappen scheidet sie aus; z. T. dürfte an ihrer Bildung wohl auch die aus den beiden dorsalen Tentakeln entstandene „Kopfkappe" beteiligt sein.

Im hinteren Teile der Wohnkammer wird die Perlmutterschicht in der Ausdehnung des Haftbandes von einer dünnen Lage gelblicher chitinöser Substanz überzogen, von dem Konchiolinbelag oder der Annulussubstanz. In der Ausdehnung der Schalenmuskelendigungen und dahinter zeigt dieser Belag dem Vorderrande der Muskeln parallele Anwachsstreifen, deren vorderster bei erwachsenen Tieren kräftig fadenförmig verdickt ist (in dem Schnitt Fig. 1 war die Annulussubstanz nicht markiert).

Die procölen Scheidewände der Luftkammern, die Septen s_1 s_2 (Hypostracum) sind wie die innere Schalenschicht aus Perlmuttersubstanz gebaut, deren parallele Lagen von der Hinterseite des Eingeweidesacks ausgeschieden werden. In breitem, nach vorne langsam verjüngtem Bande, dem Septalrande, legen sich die Septen an die Innenwand der Schale an. Zwischen Septalrand und Perlmutterschicht der Außenschale zieht sich in dünner, nach der Dorsal- und Ventralregion noch abgeschwächter Lage die rückwärtige Fortsetzung des Konchiolinbelags hin. In den spitzen Winkeln zwischen Septalrand und Innenwand ist einmal geschichtete, der Perlmutter ähnlich struierte, mit dünnen Chitinlagen durchsetzte Kalksubstanz ausgeschieden, die gegen vorne langsam aus-

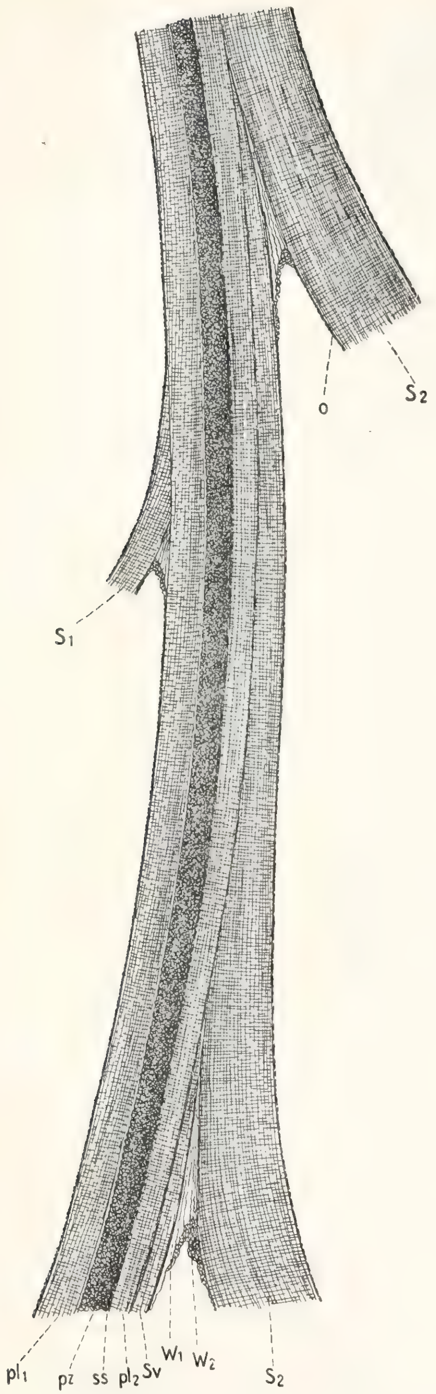


Fig. 1. Schnitt durch die Schale von Nautilus pompilius L. nahe der Medianebene. Die Ventralregion einer inneren und die Dorsalregion einer äußeren Windung sind durchschnitten. Innere Windung (pl_1 Perlmutterschicht, pz Porzellanschicht, s_1 Septum), äußere Windung (ss schwarze Schicht, pl_2 Perlmutter-

keilt, gegen hinten mit ihrer Schichtung gegen die Luftkammer zum Teil unregelmäßig, plötzlich absetzt, zum Teil in sehr dünner Lage auf der Innenwand nach hinten sich fortsetzt (w_1, Appellöfs dunkle Substanz der Innenseite). Hinter ihr liegt in dem Septenwinkel ungeschichtete, lockere, körnige Substanz — in Chitin eingebettete Körperchen von kohlensaurem Kalk (w_2, Appellöfs Ausfüllungsmasse des vorderen Kammerwinkels). Die Kammerwände sind außerdem noch von einer dünnen, rissigen, bräunlichen, kalkigen, opaken Membran o überkleidet, welche auf der Hinterwand der Septen ihre größte Stärke besitzt und dort häufig unregelmäßige, fest zusammengepreßte Fältchen zeigt.

Die Septen werden von dem Sipho durchbohrt, der alle Luftkammern durchzieht. Das Siphonalrohr des Eingeweidesacks wird von einem Schalensipho, Ektosipho, umgeben. Dieser besteht aus 1. einer kurzen, kragenförmigen, rückwärtsgerichteten Ausstülpung jedes Septums, der Siphonaldute, 2. der Siphonalhülle. Letztere, eine dünne Röhre bildend, legt sich — den Körpersipho einschnürend — an die Innenseite der Siphonaldute an und greift nach vorne auf die Hinter-Außenseite der nächst vorderen Siphonaldute über. Die Hülle wird aus $\pm$ senkrecht zur Siphowand stehenden Kalkpfeilerchen gebildet, zwischen denen feine Chitinmembranen gespannt sind; vom Hinterende jeden Hüllenabschnitts ziehen lockere Kalkpfeilerchen noch ein Stück weit — auf der Einsenkung des Septums zur Dute — hinauf. Die Innenfläche des ganzen Schalensipho ist mit einer feinen Chitinmembran ausgekleidet.

Der Schalensipho endigt hinten in der ersten Kammer des Nautilus blindsackartig mit einer an die erste Siphonaldute gehefteten haubenförmigen Bildung der Hülle, welche sich an die Hinter-Innenwand der Schale anlegt. Auch die Siphonalhülle der zweiten Luftkammer ist nach Hyatt und Appellöf hinten blindsackartig geschlossen, sie schmiegt sich der Innenseite des ersten Hüllenendes enge an.

Ueber die Embryonalentwickelung von Nautilus und über die erste Schalenanlage liegen leider keine direkten Beobachtungen vor. Aus einer medialen, vertieften „Narbe" auf der Hinterseite des Schalenanfangs bei Nautilus und manchen fossilen Verwandten, wurde von Barrande, Hyatt und anderen geschlossen, daß Nautilus

(Fortsetzung der Figurenerklärung.) schicht, s_2 Septen, sv Septalrand, o opake Membran, w_1 geschichtete Substanz im vorderen Septenwinkel und auf der Innenseite, w_2 lockere und körnige Substanz im vorderen Septenwinkel). Etwa 12 mal vergrößert.

eine nicht verkalkte Embryonalschale besessen habe, daß die erste erhaltene flache Kammer eigentlich eine zweite Kammer wäre. Jaekel glaubt an einer Nautilusschale aus der oberen alpinen Trias vom Röthelstein bei Aussee wenigstens den Abdruck einer echten (kugeligen) Embryonalschale zu sehen.

Wie auch immer der „Protoconch" eines Nautilus gestaltet sein mag, der Schalenbau erläutert folgenden Gang des Schalenwachstums. Der Mantel produziert eine stumpf kegelförmige, sich langsam zur Spirale krümmende Schale aus Porzellansubstanz und tapeziert sie innen mit Perlmutter aus. Am Mundrande der Schale baut das wachsende Tier immer neue schmale Schalenlagen an. Das Höhen-, Breiten- und Längenwachstum der Schale droht die Volumzunahme des Körpers zu überflügeln. Dieser gleitet in der bis dahin ungekammerten Schale vorwärts, löst sich im Hintergrunde von der Schale ab — doch nicht ganz. Der hintere Pol des Eingeweidesackes bleibt im Kontakt mit der Schale; es bildet sich eine kurze, röhrige Ausstülpung des Eingeweidesackes, die mit durch Chitinmembranen verbundenen Kalkpfeilerchen umkleidet wird: Die erste Anlage des Körper- und Schalensipho. Zum Ausgleich des Wasserdruckes werden auf der von der Schale gelösten Hinterseite des Körpers Gase ausgeschieden; zugleich finden in geringfügigem Maße Ausscheidungen kalkiger und chitinöser Massen statt. Ein Stillstand des Vorrückens tritt ein. Die opake Membran auf der Hinterseite des Eingeweidesackes wird durch Anhäufung zunächst lockerer Kalkausscheidungen gebildet und verfestigt. Auf ihrer Vorderfläche scheidet der Eingeweidesack von der Innenschicht gegen die Mitte hin Perlmuttersubstanz aus, baut das erste Septum auf, dessen rückwärts gerichtete Dute naturgemäß in das erste Stück Hülle des Schalensipho hineingreift. Erst jetzt konnte im Kontakt des Körpersipho mit dem Schalensipho die Ausscheidung der inneren Chitinhülle des Schalensipho beginnen.

Die erste Luftkammer ist fertig, vor ihr liegt die zweite Wohnkammer des Tieres. Der geschilderte Vorgang wiederholt sich nun so oft, als die Zahl der Luftkammern es angibt. Ein Kriterium für das Ausgewachsensein einer Nautilusschale wird durch das letzte Septum gegeben: dieses ist dicker als alle übrigen und sein Abstand vom vorletzten ist geringer, als er nach der geringen Abstandvergrößerung vom ersten bis zum vorletzten Septum sein sollte.

Jedes Septum bedeutet eine Stillstandslage, welche das langsame Vorrücken des Tieres in der Schale unterbricht. Daß das Vorrücken langsam, in minimalsten Rucken vor sich ging, wird durch mehrere Umstände bewiesen: 1. durch die sehr schmalen Zuwachslinien der äußeren Porzellanschale, 2. durch die feinen Zuwachslinien auf dem Konchiolinbelag des Haftbandes (daß diese, wie Keferstein und Appellöf meinen, auf Resorption des Muskels auf der Hinterseite und Apposition neuer Muskelsubstanz auf der Vorderseite des Muskels hindeuten, ist nicht bewiesen, ist auch höchst unwahrscheinlich), 3. durch die aus Kalk-Chitinlagen bestehende, geschichtete „dunkle Substanz der Innenseite". Der Eingeweidesack sonderte während seines Vorrückens in der Kontaktregion mit der Schale wechselnde minimale Lagen kalkiger und chitinöser Substanz ab, welche — da die Hinterwand des Eingeweidesackes beim Vorrücken zwischen dem Bau je zweier Septen keine längere Stillstandslage einnahm, nicht zu Septen ausgebaut werden konnten und naturgemäß bei vorrückender Kontaktregion gegen das Lumen der werdenden Luftkammer abgebrochen endigen mußten.

Wie besonders Keferstein und Waagen betonten, müssen Gase, die zwischen Septum und vorrückender Hinterwand des Eingeweidesackes ausgeschieden werden, eine Rolle spielen. Ihnen kommt aber nicht die ihnen von Appellöf zugeschriebene Aufgabe zu, daß sie eine hinter dem vorrückenden Eingeweidesack ausgeschiedene, ganz lockere Kalkmasse spalteten und als „opake Membran" an die Hinterwand des Eingeweidesackes preßten. Die Beobachtungen Willeys an Schalen in verschiedenen Stadien des Septenbaues bestätigen die Appellöfsche Annahme nicht.

Der Bau der Nautilusschale erinnert durch die Septenbildungen an die Querböden und Cystiphragmen bei Korallen, Bryozoen, †Rudisten, †Richthofenien. Doch bei Nautilus und seinen Verwandten handelt es sich nicht darum, das Tier in verlängerter Schale über seine Umgebung emporzuheben. Die Luftkammern schaffen vielmehr eine spezifische Erleichterung des Gesamtkörpers von Nautilus und sichern dem Tiere Schwimmfähigkeit und leichtere Beweglichkeit. Gleichzeitig bilden die Septen eine Versteifung des Gehäuses, welches nun bei verhältnismäßig dünner Außenschale den Wasserdruck größerer Tiefen auszuhalten vermag, wie das E. Pfaff jüngst für Nautilus pompilius — aus Tiefen von 300 und mehr Faden — rechnerisch nachweisen konnte.

3. Unterklasse: Tetrabranchiata, Owen. Cephalopoden mit äußerer, gekammerter Schale, deren Luftkammern von einem Sipho, einer rückwärtigen Ausstülpung des Eingeweidesackes durchzogen sind. Nautiloidea und †Ammonoidea.

Unterkambrium, Oberkambrium bis jetzt.

3a) Ordnung: Nautiloidea. Die Scheidewände der sehr verschieden gestalteten Schalen sind procöl. Die Siphonalduten der in bezug auf ihre Lage nicht bestimmt fixierten Siphonen sind mit einer Ausnahme rückwärts gerichtet. Der Schalenanfang, welcher mit äußerst seltenen Ausnahmen nicht mehr die Embryonalschale enthält, ist mehr oder weniger napfförmig bis stumpfkonisch; auf seiner Hinterseite zeigt er häufig eine zentrale Narbe.



Fig. 2.



Fig. 6.



Fig. 3.



Fig. 4.

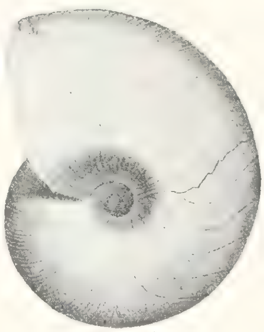


Fig. 5.

Fig. 2 bis 6. Schalenformen fossiler Nautiloideen. Fig. 2. †Orthoceras aptum Hall (Mitteldevon; New York). a Schalenreste, b Steinkern der Luftkammern, c der Wohnkammer. $^1/_3$ nat. Gr. Aus v. Stromer. Fig. 3. †Cyrtoceras Murchisoni Barr. (Obersilur; Böhmen. Aus Zittel. Fig. 4. †Pleuronautilus superbus Mojs. (Mitteltrias; Salzkammergut), weitnabelig, evolut mit weiter Nabellücke. Aus v. Stromer. Fig. 5. Nautilus †inornatus d'Orb. (Unterjura; Frankreich), engnabelig, involut, Zuwachsstreifen der Schale; Lobenlinien auf dem Steinkern. Aus v. Stromer. Fig. 6. †Lituites lituus Montf. (Untersilur; Diluvialgeschiebe, Ostpreußen), mit spiraligem Schalenanfang, dann gestreckt. $^1/_4$ nat. Gr. Aus v. Stromer.

Die Nautiloideen sind mit einziger Ausnahme der Gattung Nautilus nur fossil bekannt.

Unterkambrium, Oberkambrium bis jetzt.

a) Schalenformen. In weitestem Maße variieren die Formen der Nautiloideenschalen. Die ursprünglichste Gestalt ist die des gerade gestreckten Kegels: schlank, mit langer Wohnkammer (longikon, Barrande; †Orthoceras e. p., Fig. 2, †Endoceras), nach vorn schneller verbreitert, mit kurzer Wohnkammer (brevikon, Barrande; †Orthoceras e. p., †Rizoceras). Daran schließen sich leicht gebogene Schalen (†Cyrtoceras, Fig. 3) bis posthornförmig gekrümmte (†Phragmoceras), dann in loser Spirale gewundene Schalen (†Phragmoceras e. p., †Gyroceras, Fig. 10) und solche von geschlossener Spiralform mit mehr oder weniger enger Nabellücke im Windungszentrum (†Hercoceras, Nautilus i. w. S., Fig. 4, 5, †Trocholites, †Nothoceras), deren Vorderende sich mehr oder weniger weit ablösen und gerade strecken kann (†Barrandeoceras, †Ophidioceras, †Lituites, Fig. 6). Seltener treten asymmetrische, in Schneckenspirale gewachsene Formen auf (†Trochoceras). Die Einrollung gebogener und spiraler Formen ist meist eine exogastrische.

Weit wechselt auch der Querschnitt des Gehäuses. Er ist gewöhnlich ± kreisrund bei gerade gestreckten Schalen, nimmt bei gebogenen bis eingerollten ± elliptische, ovale, trapezoidische, lanzettförmige, dreiseitige bis polygonale Form an. Bei in geschlossener Spirale gewachsenen Formen wird

der Querschnitt der Windungen im allgemeinen bei jüngeren Gliedern einer Reihe höher, die Externseite wird schmäler bis schneidend, oxygastrisch, galeat; die Windungen umhüllen einander weiter, der Nabel wird enger.

Die Größe der Gehäuse schwankt ungemein. Die kambrischen †Volborthella sind nur in Schälchen von kaum 1 cm Länge bekannt; von manchen †Orthoceras und †Endoceras sind Schalenstücke erhalten, die auf Längen bis über 2 m schließen lassen.

β) Anfangskammern. Die Schalenanfänge sind bei der Mehrzahl der fossilen Nautiloideentypen nicht erhalten. Wo sie bekannt sind, stellen sie sich als ± kegelförmige Gebilde dar, auf deren Hinterende öfters eine Narbenbildung wie bei den rezenten Nautilus zu beobachten war (†Orthoceras, Nautiliden), oder eine ± deutliche Durchbohrung (†Endoceras, †Actinoceras). Hieraus wird von den meisten geschlossen, daß — analog wie es bei dem lebenden Nautilus angenommen wird — der Protoconch der fossilen Nautiloideen nicht verkalkt, resp. nicht erhaltungsfähig war. Ganz selten sind nun echte Protoconche gefunden worden: J. M. Clarke beschrieb den eines jugendlichen †Orthoceras (?) aus dem Styliolakalk von New York, und Počta, fand im böhmischen Obersilur mehrere jugendliche Schälchen ebenfalls von †Orthoceras mit erhaltenem Protoconch: eine ± kugelige Kammer, die von der übrigen Schale durch eine flache Einschnürung deutlich abgegrenzt ist. War ein analoger Protoconch bei allen Nautiloideen vorhanden — die Annahme ist berechtigt — so muß er entweder normal weichhäutig gewesen sein, oder er wurde später abgestoßen.

γ) Wohnkammern und Mundränder. Im allgemeinen bauen die Nautiloideen ihre Schalen so, daß Breite wie Höhe gleichmäßig bis zum Schalenende, dem Mundrande, zunehmen. Dabei ist der Mundrand nur selten einfach, in einer senkrecht oder schief zur Längsachse liegenden Ebene, gerade abgeschnitten (†Orthoceras, †Cyrtoceras). In sehr vielen Fällen zeigt er mit den hinter ihm liegenden Anwachslinien wie bei den lebenden Nautilus (Fig. 5, S. 269) eine ± kräftige rückwärtige Buchtung auf der Ventralseite, einen Trichtersinus. Neben diesem kann der Mundrand auf den Flanken lappen- oder ohrenförmig gebuchtet sein. Die seitlichen Ohren können weit vorspringen (†Lituites, Fig. 6, S. 269). Von den Flanken, auch von der Dorsal- und Ventralseite können die vorderen Randteile der Wohnkammer gegen die Mündung eingebogen werden. Dadurch entstehen einfach verengte Mündungen (†Hercoceras), quergestellte (†Mesoceras), solche von Schlitzform, dorsal und ventral erweitert (†Phragmoceras), von T-Form und dorsal noch ± durch sekundäre Einfaltungen komplizierte (†Gomphoceras), von Hufeisenform (†Ophidioceras, †Glossoceras). Durch

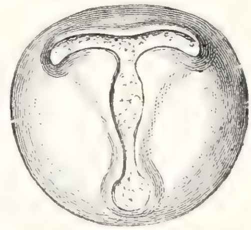


Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 9.

Fig. 7 bis 9. Abnorme Mundränder und Wohnkammern fossiler Nautiloideen. Fig. 7. †Gomphoceras bohemicum Barr. (Obersilur; Dvorec, Böhmen). T-förmig verengte Mündung. Aus Zittel. Fig. 8. †Phragmoceras Broderipi Barr. (Obersilur; Lochkow, Böhmen). Schlitzförmige, ventral und dorsal weniger verengte Mündung. Aus Zittel. Fig. 9. †Ascoceras decipiens Lindstr. (Obersilur; Gotland). Sagittalschnitt. Die Wohnkammer wird zuerst abnorm birnförmig erweitert, dann durch seitliche Luftkammern wieder eingeengt. Nach Lindström aus Dacqué.

eine Ringfalte kann der Mundrand eingeschnürt sein (†Poterioceras, †Ascoceras e. p.). Die ganze Wohnkammer kann in anderen Maßverhältnissen gewachsen sein als die hinter ihr liegenden Schalenteile: z. B. †Ascoceras.

Lange Mundrandohren, verengte Mündungen, „anomale“ Wohnkammern zwingen zur Frage nach ihrer Bedeutung. Barrande

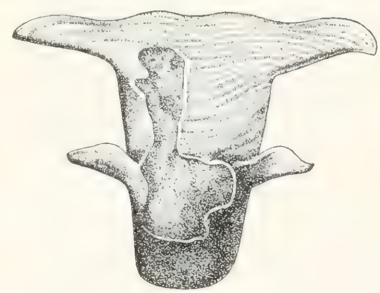
— und eine Zeitlang auch Hyatt — sah in solchen Bildungen unter der Annahme, die Wohnkammern der betreffenden Tiere wären stets den fossil erhaltenen gleich gebaut gewesen, Anzeichen dafür, daß jeweiliges Weiterwachsen der Schale nur nach Resorption des anomal gebauten Teiles möglich gewesen sei. Aus dem Fehlen von Resorptionsgrenzen in den Schalen schloß Pompeckj hier wie bei den †Ammonoideen, wo analoge Bildungen häufig vorkommen: abnorme Mundränder, anomale Wohnkammern werden je nur einmal von jedem Nautiloideentiere produziert. Ihr Auftreten ist ein Kriterium für das Ausgewachsensein des betreffenden Individuums. Anomale Wohnkammern kommen außerdem nur bei Gruppen, Gattungen, Reihen vor, die dem Aussterben entgegengehende Seitenzweige des Nautiloideenstammes sind.

Mehrfach stehen neben Typen mit einfachen solche mit verengten Mündungen:
†Orthoceras — †Gomphoceras
†Cyrtoceras — †Phragmoceras
†Trochoceras — †Adelphoceras u. a. m.
Dieses Nebeneinander etwa als Ausdruck eines sexuellen Dimorphismus anzusehen, geht nicht wohl an. Die Lebensdauer der so nebeneinander zu stellenden Typen stimmt meist nicht überein. Die Frage, ob die Geschlechter bei den Nautiloideen an Formdifferenzen der Gehäuse zu erkennen sind, ist selbst bei dem lebenden Nautilus noch nicht entschieden: Willey sieht die flacheren Schalen als die der Weibchen, Bashford Dean dagegen als die der Männchen an.

δ) Skulpturen. Die Außenfläche der Nautiloideenschalen ist meistens nur durch Zuwachslinien verziert, welche die einfachste Querskulptur darstellen. Die selteneren kräftigeren Skulpturen sind vorwiegend quergerichtet: kräftigere Zuwachsleisten, lamellenartig abstehend, gerade, leicht gebogen, seltener wellig (†Orthoceras, †Actinoceras, †Cyrtoceras e. p.). Gerade oder schief gestellte Querrippen sind seltener (annulate †Orthoceren, †Cyrtoceras e. p., †Pleuronautilus, †Trochoceras). Noch seltener treten Längsskulpturen auf: Längsleistchen bei †Orthoceren, an den Jugendstadien von Nautilus, gröbere Längskanten bei †Orthoceren, †Cyrtoceras, †Vestinautilus, †Triboloceras. Gitterung der Schalen durch Längs- und Querskulpturen kommen bei †Orthoceren und †Cyrtoceren vor. Knotenbildungen treten selten auf bei †Kophinoceras, †Gyroceras e. p., †Hercoceras. Die stumpfen Knoten bei letzteren Gattungen sind besonders eigenartig. Sie resultieren daraus, daß der Mundrand an der Grenze zwischen Flanken und Externseite von Zeit zu Zeit seitliche, ohrförmige Ausstülpungen bildet, analog den vorne offenen Stacheln am Mundrande der Schnecke Murex. Zum Weiterbau der Schale wird der Mantelrand vom Ohrrand gelöst, greift im Ohr rückwärts bis zu der der Wachstumszunahme der Schale entsprechenden Stelle und baut hier am Grunde der Vorder-Innenseite des Ohres neue Schalensubstanz an. Beim Herauspräparieren eines †Gyroceras aus einhüllendem Gestein bricht das Ohr gewöhnlich ab. Seine Basis wird in der Skulptur der Schale durch einen flachen Knoten markiert, dessen Hinterrand eine „Parabellinie", den Bruchrand des Ohres zeigt, an welchem die Regelmäßigkeit der Zuwachslinien der Schale naturgemäß gestört ist. In diesen Knoten und „Parabeln" sehen wir Reste ehemaliger, eine Stillstandslage des Schalenwachstums — wohl während der Zeit des Baues eines Septums — bezeugender Mundränder. Parabellinien und -Knoten treten häufiger bei †Ammoniten auf, siehe unten.



a



b

Fig. 10. „Parabellinien", „Parabelknoten", alte Mundränder bei †Gyroceras alatum Barr. (Unterdevon; Koněprus, Böhmen). Nach Barrande. a Flanken-, b Externansicht.

ε) Septen und Suturen. Die Scheidewände der Luftkammern, die Septen, sind wie die des lebenden Nautilus, procöl, Ihre Zahl, bei den verschiedenen Gattungen sehr verschieden, ist bei den Individuen

derselben Art ungefähr konstant. Mit ganz wenigen Ausnahmen folgen die Scheidewände sämtlicher Kammern der Nautiloideenschalen in gleichmäßigen Abständen und sind von gleichartigem Bau. Die eigenartigste Ausnahme von dieser Regel bildet die silurische Gattung †Ascoceras: in dem älteren Schalenteil Septen von Uhrglasform, in unregelmäßigen Abständen aufeinander folgend; in dem jüngeren, birnförmig anschwellenden Gehäuseteil Septen, welche an der dorsalen Schalenwand neben der Wohnkammer weit gegen vorne hinaufreichen, wobei die jüngere Luftkammer je die ältere nur randlich umrahmt.

Mehrfach finden sich bei paläozoischen Nautiloideen (†Orthoceras, †Endoceras), zwischen den normalen Septen sogenannte Pseudosepten: dünne, in einer Luftkammer den Septen ± parallel gerichtete oder diagonal vom vorderen Kammerwinkel gegen die nächst ältere Siphonaldute verlaufende (manchmal doppelte) Kalkblätter. Dazu können interseptale, längsgestellte Kalklamellen („Vertikallamellen" Schröder) treten. In Verbindung mit diesen

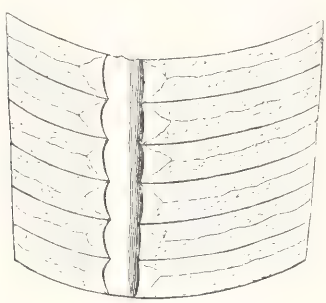


Fig. 11. „Pseudosepten" zwischen den Scheidewänden von †Orthoceras intermedium Markl. (Obersilur; Gotland). Aus Zittel.

Bildungen können kleinere oder größere Teile der Luftkammern mit „organischem Depot" ausgefüllt sein, das sind von dem Tiere selbst vorgenommene Kalkausscheidungen. Woodward, Barrande, Dewitz, Holm, Jaekel, Ruedemann diskutierten diese Bildungen. Einmal müssen sie mit dem Vorrücken des Tieres in der Schale in Verbindung stehen: die Pseudosepten entsprechen (als der opaken Membran bei Nautilus gleichwertige Bildungen) intermediären Stillstandslagen des Eingeweidesackes zwischen der Bildung zweier echter Septen; das organische Depot ist wohl der lockeren Füllmasse in den Kammerwinkeln des lebenden Nautilus ± gleichwertig. Zum Teil handelt es sich bei diesen Bildungen um Gewichtserhöhung der Schale (siehe unten).

Die Grenzlinie oder -fläche der Septen gegen die Innenwand der Schale, die Suturen oder Lobenlinien (nur bei abgesprengter Außenschale oder auf Steinkernen sichtbar) sind bei den meisten Nautiloideen einfach, geradlinig bis leicht wellig gebogen, zuweilen, wie bei †Trochoceras, verlaufen sie erheblich schief zur Schalenachse. Stärkere Differenzierungen weisen die Suturen

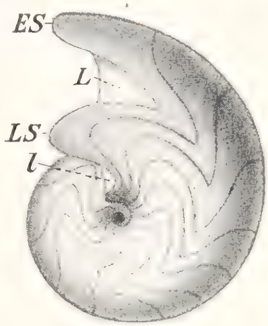


Fig. 12.



Fig. 13.

Fig. 12, 13. Septen und Lobenlinien fossiler Nautiloideen. Fig. 12. Nautilus † Geinitz. Pict. (Oberjura, Tithon; Stramberg, Mähren) ES Externsattel, LS Seitensattel, L erster, l zweiter Seitenlobus. Aus Zittel. Fig. 13. †Ascoceras decipiens Lindstr. (Obersilur; Gotland). Durchschnittene Septen abnorm gestalteter Luftkammern neben einer Wohnkammer (vgl. Fig. 9, S. 270). Aus Dacqué.

im allgemeinen nur bei Formen auf, welche in geschlossener Spirale gewachsen sind, und deren Windungen einander weit umfassen, wie bei zahlreichen fossilen Arten der Gattung Nautilus i. w. S. Hier zeigt die Sutur auf jeder Flanke häufig eine breite Vorbiegung, Seitensattel, über und unter der flache bis geknickte Rückbiegungen, Seitenloben, auftreten. In die externe Vorbiegung, den Externsattel, ist dann gewöhnlich ein flacher bis spitziger Externlobus eingesenkt, dem auf der internen Dorsalseite ein kleiner Innenlobus entspricht. Abnormen Verlauf zeigen die Suturen der letzten Septen von †Ascoceras, †Glossoceras, †Choanoceras, entsprechend der hier abnormen Gestaltung der letzten Luftkammern.

ζ) Siphonalbildungen. Die fossilen Nautiloideen geben vorwiegend nur Aufschluß über den Bau des engen (stenosiphonaten) oder weiten (eurysiphonaten) Schalen-Ektosipho.

Die Lage des Sipho wechselt in der Symmetrieebene von einer ventralen bis zu

dorsaler: häufig ist sie eine der Mitte ± genäherte, intermediäre. Auch in den verschiedenen Wachstumsstadien eines Individuums kann sie wechseln; im allgemeinen ist sie aber für die „Art" konstant. Auch die Weite der Siphonen ist sehr verschieden; bei paläozoischen Gattungen kommen Siphonen vor, welche $^1/_3$ und mehr des Schalendurchmessers erlangen (†Endoceras, †Actinoceras, bei †Piloceras nimmt der Sipho weit mehr als die Hälfte des Schalenlumens ein). Auch bei einem Individuum kann die Weite des Sipho erheblich wechseln (†Discosorus, †Sactoceras).

Die Siphonalduten der Septen sind rückwärts gerichtet; nur eine Ausnahme dieser Regel ist bekannt: †Nothoceras bohemicum Barr. aus dem Unterdevon Böhmens hat kurze, gegen vorn gerichtete Duten.

Die Länge der Duten schwankt zwischen meist kurzen, kragenförmigen Ausstülpungen bis zu langen Kalkröhren, die bei †Aturia z. B. sich über die Höhe einer, bei silurischen †Endoceratiden bis zweier Luftkammern erstrecken können. Die ± weit verkalkte Hülle ist entweder ein zwischen je 2 Septen gerades, zylindrisches Rohr, oder sie ist bei besonders kurzen Duten zwischen den Septen aufgetrieben: Perlschnursipho bei Nautilus †bidorsatus, bei †Actinoceras, †Ooceras, aus dicken Scheiben zusammengesetzter Sipho bei †Discosorus.

Bei den Typen mit weitem Schalensipho treten verschiedenartige Endosiphonalbildungen auf. Die †Endoceratiden zeigen in ihrem Schalensipho „Endosiphonaltrichter", deren Spitzen, gegen hinten gerichtet, von einem dünnen, bis zum hinteren Schalenende reichenden, ± rohrförmigen „Prosipho" durchbohrt sind; längsgestellte „Endosiphonalblätter" fixieren wie Mesenterien die Lage der Endosiphonaltrichter gegen den Schalensipho und ältere Trichter (†Vaginoceras, †Cameroceras u. a. m.). Bei †Actinoceras und verwandten werden um die Siphonalduten ring-



Fig. 14. Obstruktionsringe im weiten Sipho von †Actinoceras vertebratum Hall (Obersilur; Lockport, New York). Aus Zittel.

förmige Kalkpolster „Obstruktionsringe" ausgeschieden, durch deren Zentrum ein dünner Prosipho zieht, von welchem dünne rohrförmige Fortsätze radial gegen die Ektosiphonalwand zwischen den Obstruktionsringen strahlen. Bei †Cyrtoceras, †Phragmoceras, †Jovellania u. a. werden die weiten Siphonalröhren durch radialgestellte Längsblätter von Kalk eingeengt, die zentral nur einen engen Raum für einen Prosipho offen lassen. Das untersilurische †Conoceras verengert sein Siphonalrohr durch schief nach vorn gerichtete, dicke Kalkausscheidungen, so daß der Sipho mit seitlichen taschenförmigen Ausstülpungen versehen ist.

Die Endosiphonalbildungen sind namentlich bei den †Endoceratiden von Holm, Bather und Rüdemann sehr eingehend studiert worden. Ihnen kommt eine besondere Bedeutung zu, weil sie geeignet sind, das ganze Siphoproblem zu erklären. Die zu ihrer Bildung führenden Vorgänge seien an einem †Endoceras geschildert. Das Endocerastier hatte (nach dem Verlassen eines unverkalkten Protoconchs — Foord, Rüde-



Fig. 15. Siphonalbildungen von †Endoceras belemnitiforme Holm (Untersilur; Oeland). Oben 2 verletzte Luftkammern, darunter Sagittalschnitt; dieser zeigt den weiten, randlich liegenden Sipho, die Kammerscheidewände mit langen Siphonalduten. Der hinten die ganze Schale ausfüllende Sipho zeigt die Endosiphonaltrichter und den dünnen, feinröhrenförmigen Prosipho. Nach Holm. Aus v. Stromer.

mann) eine schlanke Kegelschale gebaut, deren ganzen Raum es einnahm. Körper und Schale wuchsen. In einiger Distanz vom hinteren Schalenende löst sich der Eingeweidesack von der Innenwand; es wird eine von einer Kalkwand umgebene, ± ringförmige erste Luftkammer gebildet,

die von einem weiten, exzentrisch liegenden Sipho durchbohrt wird, hier nur einer Einschnürung des Eingeweidesackes, der hinten noch das ganze Schalenlumen erfüllt. Die Siphonaldute des ersten Septums legt sich hinten an die Schalenwand an. Vor der ersten Luftkammer werden neue gebildet, deren Septen lange Siphonalduten haben. Die Einschnürung des Eingeweidesackes wird verlängert. Bei weiterem Schalenwachstum wird die hintere Verlängerung des Eingeweidesackes aus dem weiten Sipho gelöst, dessen Innenwand sie mit Kalkausscheidungen („Endosipholining" Rüdemann) bedecken konnte. Die Ablösung von der Siphonalwand ist keine vollständige. In der Kegelspitze, der Kommunikationsstelle des Schalenraumes mit dem einstigen Protoconch, wird der Kontakt erhalten durch die Bildung eines ± rohrförmigen, engen Fortsatzes des Sipho, des „Prosipho", der von Kalkausscheidungen (dem „Endosiphotube und -koleon" Rüdemann) umgeben wird. Auch in einigen Längslinien bleibt der Kontakt ± gewahrt durch Ausscheidung der längsgestellten verkalkenden Endosiphonalblätter. Bei einem Stillstand des Vorrückens wird auf der Hinterseite des Eingeweidesackes ein verkalkender Kegel ausgeschieden, der erste Endosiphonaltrichter. Der geschilderte Vorgang wiederholt sich bei weiterem Wachsen des Tieres, bei verschiedenen Gattungen und Arten verschieden oft, verschieden schnell und verschieden lange. Daraus resultiert schließlich eine Form, deren weiter Schalensipho im vorderen Teil einen weiten, hinten kegelförmig endigenden Körpersipho besitzt (mit Sediment gefüllt und fossilisiert, der „Spieß" der Endoceraten). Dahinter liegen im Ektosipho, dessen hinterste Partie die ganze Weite des Schalenanfangs einnimmt, die ± vollständig erhaltenen (zum Teil auch nicht ganz vollständig ausgeschiedenen) Endosiphonaltrichter, die vom Prosipho und seiner Scheide durchzogen und von Endosiphonalblättern gestützt werden. Die ganzen endosiphonalen Kalkausscheidungen sind am besten wohl der opaken Kalkmembran gleich zu erachten, welche bei Nautilus aber vor der Ausscheidung der Septen und der Siphonalhülle von der Hinterwand des Eingeweides produziert wird. Mutatis mutandis müssen dem hier geschilderten Vorgange auch die Bildungen der Pseudosepten und Vertikallamellen in den Luftkammern der †Orthoceratiden usw. entsprechen. Das Vorrücken des Weichkörpers in der Schale und die Produktion des Sipho und Prosipho vollzieht sich bei den eurysiphonaten †Endoceratiden und den Typen mit endosiphonalen Obstruktionsbildungen also in 3 Etappen, bei den stenosiphonaten Orthoceratiden und den dem lebenden Nautilus gleich gebauten Schalen in nur zweien. Der Sipho ergibt sich hiernach lediglich als eine Ausstülpung des Eingeweidesackes, durch die der Weichkörper des Nautiloideentieres in ± engem Kontakt mit den früher gebauten Schalenteilen erhalten wird.

η) Bau des Weichkörpers. Lebensweise. Die Aufschlüsse, welche die fossilen Nautiloideenschalen über den Bau der zugehörigen Weichkörper geben, sind äußerst geringfügige. Die Konstruktion der Schalen lehrt, daß ein wie bei dem lebenden Nautilus funktionierender Mantel sie ausschied. Und der Mantel war im Hintergrunde der Wohnkammer nach Feststellungen von Dames, Dewitz, Nötling, Schröder, Mojsisovics durch ein Haftband analog dem des lebenden Nautilus an die Schale geschmiegt. Sonst kennen wir nur noch verkalkte Kieferteile (als Rhyncholithes, Conchorhynchus bezeichnet), die mit fossilen Schalen zusammengefunden zeigen, daß wenigstens die Typen mit Nautilus-artig geformten Schalen auch mit festen Kiefern versehen waren.

Sonst wissen wir über den Bau der Nautiloideentiere nichts. Sie mögen und werden natürlich in den Grundzügen dem lebenden Nautilus gleich organisiert gewesen sein. Aber aus den recht verschiedenen Gestalten, aus den verschieden geformten Mundrändern und den anomalen Wohnkammern muß auf mannigfache Verschiedenheiten in den Details der Organisation geschlossen werden. Koken nahm z. B. für die †Gomphoceraten mit T-förmig verengten Mündungen an, daß bei ihnen Kopf und Arme außerhalb der Schale gelegen waren! Es ist durchaus wahrscheinlich, daß die Arme mancher paläozoischer Nautiloideen kaum zu Tentakelgruppen umgestaltet waren, sondern in ihrer Form eher Dibranchiatenarmen glichen. Wenn Barrandes Annahme zuträfe, daß die Kalkausscheidungen bei den Trunkaturen von †Orthoceras truncatum (hier sollen von Zeit zu Zeit mehrere Luftkammern abgestoßen und die Hinterenden der Schalen dann von Armen mit einer Kalkkappe bedeckt werden; Schröder bestreitet diesen Vorgang und sieht in den Trunkaturen nur ein Brechen der Schale längs den Flächen von Pseudosepten) durch Arme hervorgerufen würden, so wäre hierin ein Beweis für anders gestaltete Arme als die des lebenden Nautilus gegeben.

Liegen schon über die Lebensweise des rezenten Nautilus nur spärliche Beobachtungen vor, so ist es selbstversändlich, daß die Biologie der fossilen Formen ein höchst umstrittenes Gebiet darstellt. Alle waren Meeresbewohner. Die in niedrigerer Schneckenspirale gewachsenen asymmetrischen Formen (†Trochoceras) waren zweifellos krie-

chende Tiere (oder pseudoplanktonisch lebende?). Den spiralgerollten, symmetrische Schalen bewohnenden eignete sicher größere Beweglichkeit, sie mögen wie Nautilus als „ground-feeders“ (Willey) über dem Meeresgrunde schwimmend, oder auf ihm kriechend gelebt haben. Für die Formen mit verengten Mündungen nahm Jäkel an, daß sie (†Gomphoceras, †Phragmoceras) mit ihrer ganzen Schale im Boden eingebettet lebten; auch Rüdemann meint, daß diese ihre Schalen in den Bodenschlamm gesenkt hätten — aber: Phragmoceras-Schalen findet man (stets?) seitlich liegend fossilisiert. Jäkels These, die gerade gestreckten †Orthoceren seien in aufrechter Stellung mittels einer massigen, die unverkalkte Embryonalkammer umgebenden Konchiolinwurzel festgewachsen gewesen, ist widerlegt: 1. auf dem schlammigen Boden kalkiger und toniger Sedimente, in denen man die Orthoceren meistens findet, hätten die Schalen so gar nicht fest verankert werden können, 2. mit ganz wenigen Ausnahmen sind die Schalen liegend, nicht aufrecht gefunden, 3. haben ja J. M. Clarke wie Počta bei einzelnen Orthoceren verkalkte Embryonalkammern nachgewiesen. Die †Orthoceren waren frei beweglich. Es ist durchaus möglich, daß sie mit aufwärts gerichteter, durch die Luftkammern leichterer Schale krochen oder auch schwammen, vielleicht mochten sie auch mittels Armen, die zurückgeschlagen waren, ihre Schale beim Schwimmen ± horizontal getragen haben. Diejenigen Formen, bei denen „organisches Depot“ dem Auftrieb der Luftkammern entgegenwirkte, waren Kriechtiere oder mögen ihre Schalen auch in Schlamm gebohrt haben. Auch brevikone Formen, bei denen durch das relativ geringe Volumen des gekammerten Schalenteiles kein erheblicher Auftrieb wirkte, mögen als Kriechtiere oder Bodenschlammwühler gelebt haben. Und ebenso mußten Formen leben, die Teile der gekammerten Schale (†Orthoceras truncatum) oder den ganzen gekammerten Teil (†Discoceras antiquissimum F. Röm., Frech) abzustoßen vermochten.

ϑ) Systematik und Stammesgeschichte. Eine natürliche, phyletischen Verhältnissen Rechnung tragende Systematik der Nautiloideen begegnet darum großen Schwierigkeiten, weil abgesehen von der zeitlich ganz isolierten unterkambrischen Gattung †Volborthella, die älteste Nautiloideenfauna — im Tremadoc, dem allerjüngsten Kambrium — die verschiedensten Typen unvermittelt nebeneinander zeigt: stabförmige (†Orthoceras, †Endoceras und Verwandte, †Actinoceras), gebogene (†Cyrtoceras, †Piloceras, †Cyrtactinoceras, †Ooceras), spiral gerollte (†Trocholites, †Trocholitoceras, †Schroederoceras, †Tarphyceras, †Eurystomites, †Aphetoceras). Die phyletischen Beziehungen dieser Typen sind nicht gut zu eruieren.

Im allgemeinen werden zylindrisch-konische Formen die Anfangsglieder, gebogene die intermediären, spiralgerollte die normalen Endglieder, sich wieder auflösende und schneckenförmige Gestalten aberrante Seitenglieder von genetischen Reihen sein. Jäkel meint dagegen, gebogene Formen seien von spiralgewundenen abzuleiten.

Ob von den geraden Formen die stenosiphonaten vom Orthocerentypus, oder eurysiphonate mit Endosiphalbildungen die ursprünglicheren sind, ist nicht entschieden. Physiologisch wäre es vielleicht näherliegend, die eurysiphonaten Formen als Ausgangstypen anzunehmen: in dem altsilurischen †Baltoceras könnte man einen in bezug auf die Siphoausbildung vereinfachten Uebergang vom Endoceratiden- zum Orthoceratidentypus sehen. Die lange Lebensdauer der stenosiphonaten Orthoceren (Unterkambrium, Oberkambrium bis obere Trias) würde nach der vielfach zutreffenden Regel: primitiver organisiertes ist das langlebigere, den Orthoceratentypus als den ursprünglichsten aufzufassen gestatten, und †Volborthella könnte solche Annahme stützen. Die Urform der Nautiloideen — nach Jäkel wäre sie von der Art der †Conularien gewesen — ist unbekannt.

Während Barrande, dem auch Zittel in der Hauptsache folgte, abgesehen von der Richtung der Siphonalduten als erstes systematisches Prinzip Form und Biegung der Schale betonte, dann die Gestalt der Mündungen, Skulpturen und Siphonalbildungen, stellt Hyatt die Ausbildung der Siphonen als Grundlage der Nautiloideensystematik hin und betont, daß gleiche Schalenformen aus ganz verschiedenen Grundformen hervorgehen können. Der Grundgedanke des Hyattschen Systems verdient im allgemeinen den Vorzug vor dem Barrandes; leider ist Hyatt in der „Pulverisierung“ der Familien und Gattungen so sehr weit gegangen, daß sein System in den Details eine Menge von Unsicherheiten bietet. In gekürzter und etwas abgeänderter Form sei es hier wiedergegeben.

1. Unterordnung: †Holochoanites (Familie Orthoceratidae Zitt. e. p.). Die Duten der weiten, meist exzentrisch bis randlich liegenden Siphonen, reichen bis zum nächsten Septum oder noch weiter zurück; der Schalensipho bildet also ein langes Kalkrohr (Fig. 5); in diesem sind Endosiphonaltrichter und ein Prosipho ausgeschieden. Tremadoc bis Obersilur.

Familie: †Endoceratidae (†Vaginati Quenst.). Vorwiegend zylindrokonische Gehäuse mit einfachen Mündungen und einfachen Suturen. †Endoceras Hall (†Vaginoceras Hyatt, †Cameroceras Conr., †Nanno J. M. Cl., †Suecoceras Holm) longikon, mit den S. 273 beschriebenen Siphonalbildungen blüht im Untersilur (Vaginaten- und Orthocerenkalke in Skandinavien und Rußland); ihm gehören die Riesen der Nautiloideen an: †E. duplex Wahlbg mit Schalen von mehr als 2 m Länge. †Piloceras Salt. (Tremadoc, Untersilur) ist leicht gebogen, brevikon mit sehr weitem, kegelförmigem Sipho. †Cyrtendoceras Rem. (Cyrtocerina Holm) mit dorsalliegendem Sipho ist in loser, offener Spirale gewunden (Untersilur). †Clarkoceras Rüd. (Untersilur) brevikon, leicht gebogen, hat nur wenige Endosiphonaltrichter. Für †Diphragmoceras Hyatt (Tremadoc) wird Teilung des Sipho durch Querböden angegeben; Stellung also unsicher.

An die †Endoceratidae mag die ganz isolierte Gattung †Conoceras Bronn (†Bathmoceras Barr) (Untersilur) anzuschließen sein, mit weitem Sipho, kurzen Duten, dicken dutenförmigen, schräg nach vorn gerichteten Obstruktionsbildungen; Hyatt erhob †Conoceras mit †Cyrtocerina Bill., einer hornförmig gekrümmten Gestalt aus dem Untersilur, zu einer besonderen Unterordnung: †Schistochoanites.

2. Unterordnung: †Cyrtochoanites (†Fam. Orthoceratidae Zitt. e. p.). Zylindrokonische bis in geschlossener Spirale gewachsene Formen, deren Siphonalhüllen hinter ganz kurzen, z. T. kaum angedeuteten Duten aufgetrieben (nummuloid) sind. Die häufig sehr weiten Siphonen enthalten dicke Obstruktionsringe (Annulosiphonata) oder radialgestellte Längsblätter (Actinosiphonata); die Zusammenziehung dieser beiden Sektionen zu einer Unterordnung erscheint willkürlich. Die Obstruktionsbildungen sind übrigens nicht bei allen von Hyatt hier vereinigten Formen nachgewiesen.

†Annulosiphonata. Meist gerade Formen mit einfachen Mündungen und einfachen Suturen. Tremadoc bis Karbon, Blüte im Obersilur. Den Ausgangstypus bildet die häufig großwüchsig werdende zylindrokonische Gattung †Actinoceras Brown — Fig. 14 — (mit †Ormoceras, †Sactoceras, †Huronia u. a. m.) mit meist besonders weitem Sipho (bis über $^1/_3$ der Schalendicke) und stark ausgebildeten Obstruktionsringen. †Cyrtactinoceras Hyatt (Untersilur) ist leicht gebogen. Bei den †Loxoceratidae (†Loxoceras, Campyloceras M'Coy, Untersilur-Karbon) ist die Ausbildung endosiphonaler Ausscheidungen unregelmäßig, und bei den gebogenen †Uranoceras Hyatt (Devon, Karbon) und †Gigantoceras Hyatt (Obersilur) sind Obstruktionen nicht nachgewiesen. Einzelne Typen sind auffällig durch besondere Siphoformen: so wird bei †Paractinoceras Hyatt (Obersilur) der Sipho gegen vorn enger, und †Discosorus Hall (Silur) hat in dem gegen vorn schnell erweiterten Sipho mit niedrigen nummuloiden Segmenten nur eine (?) Endosiphonaldute, die in ein dünnes Prosiphorohr übergeht.

†Actinosiphonata. Um die meist hornförmig gebogene Gattung †Cyrtoceras Goldf. Fig. 3 (Tremadoc bis Perm) mit einfacher Mündung, welche von Hyatt in eine sehr große Zahl, besonders nach Querschnitt und Skulptur unterschiedene Gattungen zerlegt wurde, ordnen sich diejenigen Formen, welche immer oder meist radialgestellte Obstruktionsblätter in dem ± nummuloiden Sipho besitzen. Die Lage des Sipho schwankt zwischen ± dorsal, ± zentral und ± ventral. Verhältnismäßig selten sind gerade Formen: †Rizoceras Hyatt (Silur bis Karbon) brevikon mit kreisförmigem bis elliptischem Querschnitt und flachem Trichtersinus der Mündung, †Jovellania Bayle (Silur, Devon) und Verwandte mit ± dreiseitigem Querschnitt und öfters mit groben, buckeligen Knoten. In verschiedenster Art treten Verengungen der Mündung und Wohnkammer auf: †Clinoceras Mascke (Silur, Devon), †Poterioceras M'Coy (Silur-Karbon) mit breiter und flacher Einengung am Vorderende der Wohnkammer; †Oncoceras Hall (Silur) mit eingebogenem Mundrand. †Phragmoceras Brod. (Silur) mit gebogenen, meist in loser Spirale von wenig mehr als einem Umgang gewachsenen, brevikonen Schalen von elliptischem Querschnitt, hat schlitzförmige Mündungen mit breiterer dorsaler und engerer ventraler Ausbuchtung. T-förmige Mündungen besitzt das brevikone, ± gerade oder schwach gebogene †Gomphoceras Sow. (Silur-Karbon); nach der sekundären Lappung im Dorsalteil der Mündung, dem Querteil des T, unterschied Barrande in Gomphoceras eine Anzahl von Sektionen, die Hyatt zu besonderen Gattungen erhob (†Tetra-Hexa-Octo-, Tri-Penta-Heptameroceras). (Die Biegung von Phragmoceras ist meist nach der Lage des Trichtersinus eine endogastrische).

An die Actinosiphonaten mag wohl die ganz isolierte, nur durch eine Art aus dem böhmischen Mitteldevon bekannte Gattung †Nothoceras Barr anzuschließen sein: die in geschlossener Spirale mit weitem Nabel eingerollten, dicken Windungen haben einen an der Externseite liegenden Sipho mit kurzen, nach vorn gerichteten Duten und mit radialen Obstruktionsblättern.

3. Unterordnung: †Orthochoanites (Familien †Orthoceratidae Zitt. e. p. Nautilidae Zitt., †Trochoceratidae Zitt.)

Die meist engen Ektosiphonen mit gewöhnlich kurzen Siphonalduten sind vorwiegend zylindrisch, seltener zwischen den Septen etwas aufgebläht. Endosiphonalbildungen sind nicht beobachtet. Die äußeren Formen variieren zwischen schlankst kegelförmigen gerade gestreckten (†Orthoceras) und engnabligst eingerollten mit hohen, außen zugeschärften Windungen (†Clydonautilus Mojs.), neben denen Formen mit abgelöstem bis langgestrecktem Endteil der Spirale, in Schneckenspirale gewachsene und ziemlich selten einfach gebogene auftreten. Die Mundränder sind einfach, gerade abgeschnitten, können einen ± tiefen Trichtersinus, breite Seitenlappen, seltener Ohren besitzen; sehr selten kommen stärker ver-

engte Mündungen vor. Die Suturen sind meistens einfach bis wellig gebogen; bei involuten, spiralgewundenen Formen werden sie stärker gebogen bis geknickt. Unterkambrium bis jetzt.

In riesiger Formenfülle — Hyatt unterschied nicht weniger als 24 „Familien" — ordnen sich die Orthochoaniten um den in der Gattung †Orthoceras Breyn (Tremadoc bis Obere Trias) ausgeprägten Grundtypus — Fam. †Orthoceratidae im engeren Sinne —: Meist gerade gestreckte Formen, vorwiegend longikon, seltener brevikon (†Geisonoceras Hyatt); die Schalen sind glatt, seltener quergeringelt mit gewellten Zuwachslamellen (Annulati und Undulati Quenst., †Cycloceratidae Hyatt, †Dawsonoceras Hyatt) oder mit Längsrippen (Lineati Quenst., †Kionoceras, †Spyroceras Hyatt). Die Siphonen sind meistens eng (†Baltoceras Holm aus dem Untersilur hat einen besonders weiten Sipho mit langen Duten), liegen gewöhnlich ± zentral, selten randlich; die Suturen sind einfach, fast geradlinig bis leicht wellig. Die Mundränder sind einfach. Die Blüte der außerordentlich artenreichen Gattung (Barrande zählte schon mehr als 1100 Arten) fällt ins Obersilur; ihr letztes Auftreten ist aus der alpin-mediterran-pazifischen Ober-Trias bekannt. An †Orthoceras sind mit Hyatt auch einige gebogene Formen zu schließen, die sonst zu der Cyrtochoaniten-Gattung †Cyrtoceras gezählt wurden (unter anderem †Thoracoceras Eichw., Silur-Karbon, mit grober Gitterskulptur). Ob die sehr kleinwüchsige †Volborthella F. Schmidt aus dem Unter- (und Mittel-?) Kambrium den Orthoceratiden angehört, ist unsicher.

Die Gattung †Orthoceras ist für die Stammesgeschichte der Cephalopoden von höchster Bedeutung. Sehr möglicher Weise führt von ihr der Weg zu den Ammonoideen: Die sehr schlanken Kegel des Orthoceratiden †Bactroceras Holm (Untersilur) mit randlich liegendem Sipho stehen der mit gewissem Recht als sehr primitiv anzusehenden Ammonoideengattung †Bactrites Sandb. aus dem Devon morphologisch äußerst nahe. Dann begegnen sich in der alpin-mediterran-pazifischen Mitteltrias †Orthoceras und der Belemnoideentyp der †Aulacoceratidae. — auch morphologisch —, so daß Orthoceras auch die Wurzel der Belemnoideen und damit der oder doch wenigstens der meisten Dibranchiaten sein mag. Auf der anderen Seite ist die Verbindung der Orthoceren mit den übrigen Unterordnungen der Nautiloideen nicht recht sicher gestellt. †Baltoceras (s. oben) mag einen Weg bezeichnen, wie etwa †Holochoaniten (†Endoceratiden) und †Orthoceratiden in gegenseitige Beziehungen getreten sind; aber ob dieser Gattung wirklich eine genetisch vermittelnde Rolle zwischen †Holo- und Orthochoaniten zukommt ist nicht festzustellen.

Durch die Siphonalbildungen den †Orthoceratiden nächststehend ist die Familie Nautilidae Zitt. Seit dem Tremadoc, also seit der Zeit auch des ersten sichergestellten Auftretens von †Orthoceras, sind aus allen Formationen spiraleingerollte Nautiloideen — insgesamt weit über 300 Arten — bekannt. Teils sind es Formen, die in loser Spirale gewunden sind, wie †Aphetoceras Hyatt (Tremadoc, Untersilur), †Estonioceras Nötl. (Silur), †Gyroceras H. v. M. (Silur-Karbon). Vorwiegend jedoch sind die Gehäuse in geschlossenen Spiralen gebaut, deren Windungszentrum eine engere oder weitere Lücke aufweist, und deren Involution und Windungsquerschnitt ganz ungemein verschieden ist. Das ist die große Masse der seit dem Tremadoc (†Trocholites Conr., †Trocholitoceras Hyatt) bekannten Formen, die früher alle unter dem Namen Nautilus Breyn gingen. Genauere Kenntnis führte zur Abtrennung besonderer Gattungen, deren Hyatt mehr als 70 unterschied. Sehr verschiedenartige Form-, Windungs- und Skulpturverhältnisse zwingen nicht nur zur Zerlegung der alten Gattung Nautilus, sondern sie machen es auch höchst unwahrscheinlich, daß die vielen Nautilusformen eine genetische Einheit repräsentierten. „Nautilus" ist nicht mehr als ein Sammelbegriff für recht zahlreiche Gruppen nautilikoner Formen, welche direkt oder indirekt zu verschiedenen Zeiten aus verschiedenen in †Orthoceras liegenden Wurzeln hervorgingen. Die meisten paläozoischen Formen sind weitnablig, niedermündig; sie produzierten nur selten hochmündiger werdende Typen (†Discites M'Coy, †Phacoceras Hyatt). Engnablig werdende Formen stellen sich erst in der Trias ein, bei diesen werden dann auch die Suturen intensiver gebogen bis geknickt (†Hercoglossa Conr., Trias-Tertiär; †Gonionautilus Mojs., Trias, †Clydonautilus Mojs., Trias; †Aturia Bronn, Tertiär). Unter den vielen Sondertypen ist †Aturia durch die langen Siphonalduten eigentümlich; der Ektosipho wird dadurch, abgesehen von seiner geringen Weite, dem eines †Holochoaniten gleich. Durch einen „Perlschnursipho" ist †Germanonautilus bidorsatus Schloth. ausgezeichnet. Formen, welche dem heute lebenden Nautilus im engeren Sinne entsprechen, kann man kaum weiter als bis ins jüngere Paläozoikum zurückverfolgen. An nautilide Typen schließen sich eine Anzahl besonderer Gattungen im Paläozoikum an: Bei †Barrandeoceras Hyatt, †Tarphyceras Hyatt, †Eurystomites Schröd., †Solenocheilus Meek, †Asymptoceras Ryckh. geht das Vorderende der Wohnkammer ± aus der Spirale hinaus. Die Ablösung kann zur geraden Streckung des vorderen Wohnkammerteiles führen: †Ophidioceras Barr. (Silur), grobgerippt, mit niedrigen, weitgenabelten Windungen, außen oft doppelt gekielt, mit einer Mündung, die durch einen überschlagenen dorsalen Schalenlappen U-förmig verengt sein kann. Bei den silurischen †Lituites Breyn (longikon) und †Ancistroceras Boll (brevikon) ist nur ein kleiner Anfangsteil der Schale spiral gewunden, der größte Teil ist ganz gerade gestreckt. Von den mit kräftigen, schiefliegenden Rippen besetzten †Plectoceras Hyatt (Untersilur) mögen die in niedriger, loser Schneckenspirale gewundenen Formen abzuleiten sein, die Barrande als †Trochoceras (Silur) bezeichnete. †Hercoceras Barr. (Devon) mit einer Reihe grober Knoten auf den Flanken und mit verengter Mündung leitet Hyatt von dem in offener Spirale gewachsenen †Gyroceras H. v. M. ab.

Im Obersilur von Böhmen, Gotland, England, Nordamerika begegnet man einigen besonders eigentümlichen Gattungen: †Ascoceras Barr. (Fig. 9), †Glossoceras Barr., †Choanoceras

Lindstr., †Billingsites Hyatt, †Mesoceras Barr(?), (Familie †Ascoceratidae Barr.), bei denen die Schalenanfänge leicht gebogen, vom Bau eines †Orthoceras mit einfachen Septen sind; die letzten Schalenteile sind ± erweitert, und die in sie eingeschlossenen letzten Luftkammern zeigen abweichenden — bei †Ascoceras und †Glossoceras, wo sie die Wohnkammer einengen, höchst komplizierten — Bau. In den letzten Luftkammern wird der Sipho ± erweitert, nummuloid, und die Siphonalduten können minimale Vorstülpungen zeigen. Die Mundöffnungen können sehr stark verengt sein. Meist werden nur die isolierten Wohnkammern mit den letzten aberrant gebauten Luftkammern gefunden; das gab Anlaß zu der Meinung, †Ascoceras und die anderen vermochten ihre normal gekammerten Anfangsteile abzustoßen. Hyatt faßte die Ascoceratiden als besondere Unterordnung †Mixochoanites auf; es handelt sich bei diesen Formen doch wohl um ganz aberrante Seitenzweige der †Orthoceratidae.

ε) Zeitliche Verbreitung der Nautiloideen. Nach dem vereinzelten Auftreten von (?) Orthoceratiden — †Volborthella — im Unterkambrium sehen wir im jüngsten Oberkambrium, Tremadoc, europäischer und namentlich nordamerikanischer Gebiete ganz unvermittelt die verschiedenen Grundtypen der Nautiloidea nebeneinander (siehe S. 275). Mächtig blühen sie im Unter- und Obersilur auf, letzteres die Zeit ihrer reichsten Entfaltung mit etwa 1500 Arten, unter denen die †Orthoceraten voranstehen. Alle überhaupt bekannten größeren Gruppen sind im Silur vertreten. Vom Devon ab stellt sich ein merkbarer Rückgang ein. Die Grenze vom Paläozoikum zur Trias wird nur noch von 2 Typen überschritten· †Orthoceras, dessen letzte Arten aus der oberen Trias bekannt sind, und von den Nautilidae, die besonders in der alpinen Trias in größerer Zahl von Gattungen gefunden werden. Vom Jura ab stehen die Nautilidae allein da, im Jura und in der Kreide sind sie noch recht zahlreich. Im Tertiär sind nur noch †Aturia und Nautilus vorhanden. Und heute existieren als einzig Ueberlebende der vielen Geschlechter, welche die Meere des Palaozoikum bevölkerten, 4 Arten von Nautilus in dem Refugium so manchen Restes alten Lebens vom Sunda-Archipel bis zu Fidji-Inseln.

3b) Ordnung: †Ammonoidea. Die gekammerten, äußeren, glatten bis vielfältigst durch Rippen, Kiele und Knoten verzierten Schalen sind weitaus meistens bilateral-symmetrisch in ebener, geschlossener, nach sehr verschiedenartigen Maßverhältnissen gewachsener Spirale gebaut. In den Schalen ist die Embryonalschale in Gestalt einer eiförmigen bis kugeligen, meist subellipsoidischen Anfangskammer erhalten. Die Kammerscheidewände sind bei den geologisch älteren Formen procöl, bei den jüngeren opisthocöl. Die Suturen der Scheidewände, die Lobenlinien, sind einfach, wellig gebogen, geknickt, gekerbt und gezackt bis ungemein kompliziert geschlitzt. Der die Luftkammern durchziehende Sipho liegt mit Ausnahme der Anfangswindungen randlich und zwar meist extern (ventral). Die Siphonalduten sind meistens kurz und meist nach vorn gerichtet. Bei vielen Ammonoideen sind Deckel nachgewiesen, Aptychen und Anaptychen, welche den Operkeln der Gastropoden entsprechen.

(Obersilur?) Unterdevon bis oberste Kreide.

Die „Ammonshörner"[1]) — die Goniatiten, Clymenien und Ammoniten, haben durch die ungemein große Fülle ihrer zum Teil hervorragend schön gezierten Schalen seit jeher das besondere Interesse der Sammler erweckt. Ihre große Häufigkeit in manchen Ablagerungen machte sie dann zunächst dem Geologen als Charakteristika geologischer Formationen' Stufen und Zonen wertvoll. Schließlich bieten sie dem Paläontologen in ihrer riesigen Formenfülle reichstes Material zur Frage der Umgrenzung der Arten und Gattungen, der Variabilität und Umformung der Arten, zur Diskussion stammesgeschichtlicher Fragen auf der Grundlage der in ihren Schalen klar erhaltenen Ontogenie und auf Grund der zeitlichen Aufeinanderfolge morphologisch nahestehender Formen. Das mehrfache Aufblühen und Zurückgehen der Ammonoideen, ihr vollständiges Verschwinden zu Ende der Kreidezeit zwang zur Diskussion des Problems vom Aussterben der Arten. Die Art der Verbreitung der Ammonoideen bei völliger Unkenntnis der Organisationsdetails ihrer Weichkörper veranlaßte zu den verschiedensten Spekulationen über Bau und Lebensweise der Ammonitentiere. Sie sind — die riesige Literatur beweist es — die weitaus wichtigsten der fossilen Mollusken, doch leider „Ammonites at present form the happy hunting ground for theorists" (J. F. Blake).

α) Schalenformen. Im Aufbau der Ammonitenschale herrscht im allgemeinen das die Nautilusschale kennzeichnende Prinzip. Wie bei dieser ist die meist recht dünne äußere Schale aus 2 Schichten gebaut, von denen die innere Perlmutterschicht die wesentlich dickere ist. Mehrfach sind auch Aequivalente der schwarzen Schicht des Nautilus erhalten, bei †Goniatiten und †Arcestiden z. B. in der Form ± radial gestellter feiner Runzelungen, bei †Amaltheus in Form spiraler Streifen; solche Bildungen bedecken die Schale in einer Ausdehnung, wie wir sie von der schwarzen Schicht bei Nautilus kennen.

[1] Blanckenhorn versuchte darzutun, daß mit den „cornua Ammonis", von denen Plinius u. a. zu berichten wußte, daß sie weissagerische Träume erzeugten, nicht unsere Ammoniten gemeint seien, sondern die Steinkerne einer großen Schnecke, einer Natica. Der Name Ammonites wurde für unsere Versteinerungen wohl zuerst von G. Agricola und Geßner im 16. Jahrhundert angewendet.

Als Normalform der Ammonitengehäuse herrscht die scheibenförmige, geschlossene Spirale mit scharf ausgeprägter bilateraler Symmetrie. Die nach vorn erweiterten Windungen sind entweder nur, wie strickförmig gewunden, aneinander gelegt und lassen einen weiten Nabel offen († Clymenien e. p., † Lytoceras, † Deroceras) meist ± oval, schlank lanzettförmig († Pinacoceras), breit bogenförmig († Stephanoceras e. p.), herzförmig († Cardioceras), rechteckig († Peltoceras), trapezoidisch u. a. m. Die Externseite der Windungen, meist die Siphonalseite (und nach der Analogie mit Nautilus die ventrale) ist breit (amblygastrisch), gewölbt, gerundet, abgeplattet,

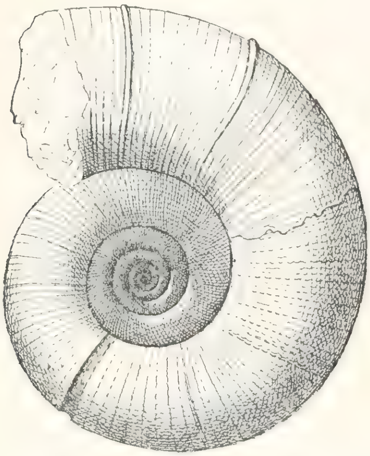


Fig. 16.

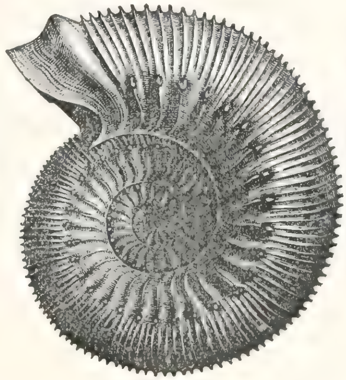


Fig. 17a.

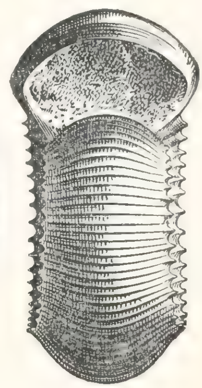


Fig. 17b.

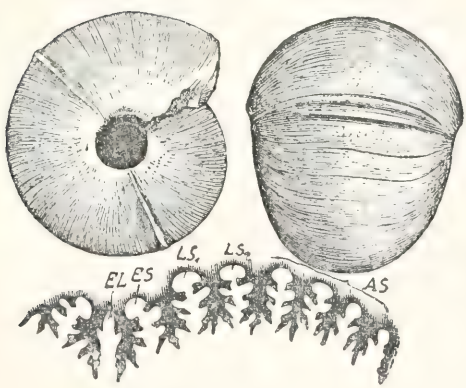


Fig. 18.

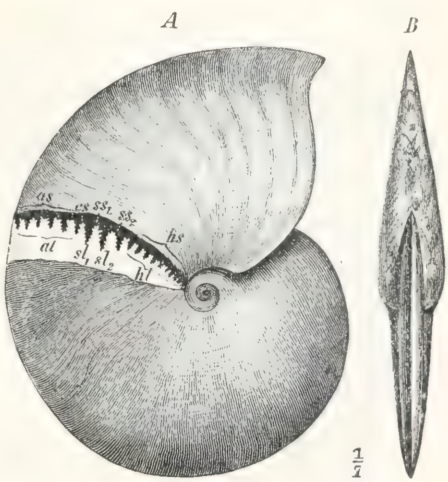


Fig. 19.

Fig. 16 bis 19. Schalenformen normal gewachsener †Ammonoideen. Fig. 16. Weitnabelig, evolut; †Lytoceras Liebigi Opp. sp. (Oberjura, Tithon; Stramberg, Mähren). Aus Zittel. Fig. 17a, b. Weitnabelig; †Stephanoceras Humphriesi Sow. sp. (Mitteljura; Bayeux, Frankreich). Grobe Skulptur, Mundrand. a von der Seite, b von vorn. Aus Steinmann. Fig. 18. Engnabelig, involut, kugelig; †Waagenoceras Stachei Gemm. (Perm; Sosio, Sizilien), mit Radialwülsten, Lobenlinie. Aus Zittel. Fig. 19 A, B. Engnabelig, involut, flach scheibenförmig, oxygastrisch; †Pinacoceras parma Mojs. (Obertrias; Salzkammergut). A von der Seite, B von vorne. Nach Steinmann.

oder sie umfassen einander mehr oder weniger weit bis vollkommen — evolute bis involute Gehäuse († Lytoceras, † Phylloceras). Der Querschnitt der Windungen wechselt ungemein, er ist kreisrund († Lytoceras e. p.), häufig schneidend zugeschärft (oxygastrisch); sie kann gekielt sein, von Marginalkanten begrenzt, seltener gehöhlt. In allem wechselt die Form eines Ammonitengehäuses von der Gestalt einer ± dicken Scheibe bis

zu kugeliger dickgeblähter Form oder bis zur Gestalt einer verhältnismäßig äußerst dünnen Scheibe.

Im allgemeinen sind auch hier wie bei Nautiloideen die Anfangsglieder einer Reihe niedermündig und weitnablig, während die geologisch jüngeren Glieder engnabliger, hochmündiger werden, mit einander mehr umhüllenden Windungen. Ebenso sind die Anfangswindungen eines Individuums niedrig weitnablig, während die Endwindungen immer hochmündiger, engnabliger werden können. In bezug auf die Windungsverhältnisse tritt eine sehr große Menge von Konvergenzen auf: gleiche Gestalten werden bei den verschiedensten Gattungen und Familien zu den verschiedensten Zeiten produziert.

Abweichungen von der regelmäßigen geschlossenen Spirale sind selten, kommen aber zu verschiedenen Zeiten wieder bei verschiedenen Stämmen in fast gleicher Weise vor und führen mehrfach auch zu Konvergenzformen mit Nautiliodeen: † Choristoceras (Ceratitide der Trias) mit losgelöstem vorderstem Schalenteil wiederholt die Form z. B. eines † Barrandeoceras (Nautilide des Silur). † Rhabdoceras (Ceratitide, Trias), † Baculites (Lytoceratide, Kreide) zeigen wie der Nautilide † Lituites des Silur den Schalenanfang in geschlossener Spirale, strecken dann die Schale stabförmig. † Bactrites (Goniatitide des Devon), † Baculina.



Fig. 20.

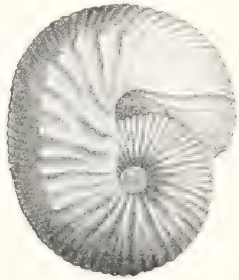


Fig. 21.

Fig. 20, 21. Abnorm gewachsen †Ammonoideen. Fig. 20. †Turrilites catenatus d'Orb. (Unterkreide; Basses Alpes). Schneckenspirale. Aus Steinmann. Fig. 21. †Scaphites Geinitzi d'Orb. (Oberkreide, Turon; Norddeutschland). Die Wohnkammer ist zuerst gestreckt, dann hakig umgebogen. Aus v. Stromer.

(? Lytoceratide des Jura) sind wie ein † Orthoceras ganz gerade gestreckt. †Cochloceras (Ceratitide, Trias) und †Turrilites Fig. 20 (Lytoceratide, Kreide) sind in Schneckenspirale gewunden. Bei † Macroscaphites (Lytoceratide, Kreide) und †Scaphites Fig. 21 (Hoplitide, Kreide) sind die letzten Windungsteile hakenförmig gekrümmt. † Spiroceras im Jura und † Crioceras in der Kreide bauen ihre Schalen in losen, offenen Spiralen. Solche als „Nebenformen, Krüppelformen" bezeichneten Gestalten begegnen uns besonders häufig bei den Ammoniten der Kreidezeit: außer den genannten die hakenförmigen † Hamites, †Hamulina, †Ptychoceras, die † Ancyloceras und † Toxoceras.

Die weitaus meisten Ammonoideen sind mit einem Durchmesser der Spirale von einigen Zentimetern bis ± 1 dm ausgewachsen. Daneben gibt es vielfach Zwerge von einem Durchmesser von ± 1 cm († Nannites, † Cymbites, †Oecoptychius, †Pimelites, †Diaphorites) wie Riesen von gewaltigen Dimensionen: † Arieten und Perisphincten von ½ m, † Pinacoceras Metternichi, †Pachydiscus conduciensis von mehr als 1 m und †Pachydiscus seppenradensis, der größte von allen, dessen Schale ausgewachsen einen Durchmesser von mehr als 2.5 m besessen haben muß.

β) Anfangskammern. Der Schalenanfang der Ammonoideen ist gewöhnlich als eine geblähte, ± ellipsoidische Kammer ausgebildet, deren größere Achse vertikal zur Symmetrieebene des ganzen Gehäuses gerichtet ist; der Umfang dieser „Embryonalkammer" bildet eine ± regelmäßige Spirale. Bei den devonischen, stabförmigen † Bactrites und bei einzelnen † Mimoceras zeigt die Anfangskammer Eiform; die größere Achse ist hier der Längsachse der Schale gleichgerichtet.

Die Anfangskammer der Ammonoideen entbehrt, im Gegensatz zur Nautiloideenschale, der Narbe auf ihrer Hinterseite. Sie ist als persistierende Embryonalkammer mit verkalkter Schale aufzufassen. Ihr regelmäßiges Vorhandensein, ihre Kalkschale, die Art ihrer Abgrenzung gegen die zweite Kammer und ihre Form gibt einen der allgemeinen Unterschiede der Ammonoideen gegenüber den Nautiloideen (vgl. Fig. 44 S. 288).

γ) Schalenbau, Mundränder, Wohnkammern, Aptychen. Das der Embryonalkammer folgende Stück der Schale ist zunächst im Bereich etwa der ersten halben Windung schmäler und niedriger als die erste Kammer. Höhe und Dicke der Röhre resp. der Windungen nehmen alsdann normal je in gleichem Maße bis zum vorderen Schalenrande, dem Mundrande der letzten Wohnkammer, zu. Je nach den Wachstumsverhältnissen der Schalen sind die Wohnkammern äußerst verschieden gestaltet,

dadurch ist natürlich auch für den Weichkörper der Tiere große Mannigfaltigkeit der Form bedingt. Die Länge der Wohnkammer schwankt zwischen ½ Umgang und 1½ bis 2 Umgängen. Bei den Ammonoideen des Jura und der Kreide ist die Wohnkammerlänge bei engnabligen, hochmündigen und schnellwüchsigen Formen im allgemeinen geringer ceras) springt der Mundrand und ebenso die Zuwachslinien auf der — meistens siphonalen — Externseite in ± weiter und tiefer Bucht nach hinten zurück: wie bei Nautiloideen wird ein externer Trichtersinus gebildet. Mundrand und Anwachsstreifen können ± gerade über die Externseite hinübersetzen, so bei manchen

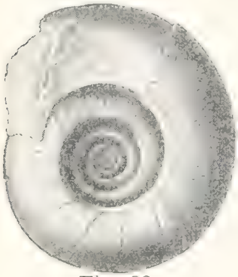


Fig. 22.

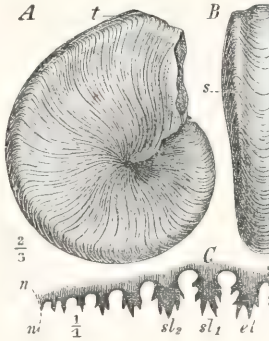


Fig. 23.

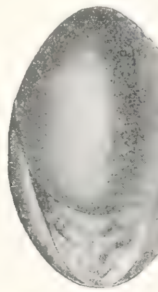


Fig. 24.

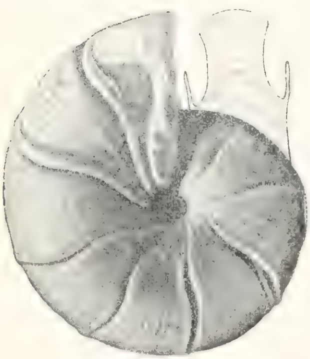


Fig. 25.



Fig. 26.

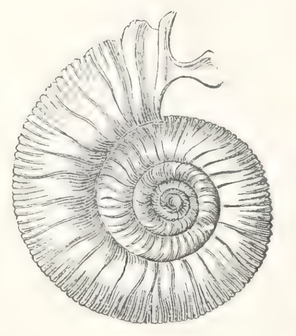


Fig. 27.

Fig. 22 bis 27. Mundrandformen von †Ammonoideen. Fig. 22. †Anarcestes plebejus Barr. (Mitteldevon; Böhmen), mit Externsinus der Zuwachsstreifen. Aus v. Stromer. Fig. 23. †Popanoceras multistriatum Gemm. (Perm; Sosio, Sizilien). A von der Seite, B Ventralansicht, C Lobenlinie, mit Externsinus s auf der gewölbten Externseite t. Aus Steinmann. Fig. 24. †Arcestes inflatogaleatus Mojs. (Obertrias; Sandling b. Aussee), mit einwärts gebogenem Mundrand. Aus v. Stromer. Fig. 25. †Phylloceras mediterraneum Neum. (Mitteljura; Chaudon, Basses Alpes), mit Seiten- und Externlappen. Nach Haug. Aus v. Stromer. Fig. 26. †Amaltheus margaritatus Montf. (Mittellias; Schwaben), mit externem Kielfortsatz. Aus v. Stromer. Fig. 27. †Perisphinctes Lothari Opp. (Oberjura; Pappenheim, Bayern) mit gestielten Seitenohren. Aus Zittel.

(†Phylloceras ½ bis ³/₄ Windung), bei weitnabligen, niedermündigen, langsam an Höhe zunehmenden Formen größer (†Arietites bis 2 Umgänge); paläozoische und triadische Formen folgen dieser Regel nicht allgemein. Die Wohnkammerlänge kann übrigens bei den Arten einer Gattung nicht unerheblich schwanken.

Aeußerst mannigfaltig sind die Mundrandformen gestaltet. Bei der Mehrzahl der †Goniatitiden, bei den †Clymenien und bei manchen älteren Ammoniten (†Popanoceras, †Stacheo- Goniatiten (†Prolobites) und einigen permischen Ammoniten (†Waagenoceras e. p., †Adrianites). Weitaus den meisten Ammonoideen ist jedoch eine breitere bis spitzige Vorwärtsbiegung des Mundrandes und der Zuwachslinien auf der Externseite eigen; bei manchen Typen (†Amaltheus, †Quenstedtoceras, †Cardioceras) kann sie lang, schnabelartig vorgezogen sein. Auf der Internseite, meist der antisiphonalen, also im Kontakt zweier aufeinanderliegender Windungen springt der Mundrand in flachem Bogen vor; bei

† S c a p h i t e s kann diese Vorbiegung zu einer umgeschlagenen Lippe werden.

Sehr gewöhnlich sind auf den Flanken Vorbiegungen des Mundrandes vorhanden. Diese können bei † Goniatitiden und manchen jungpaläozischen Ammoniten nahe an die Externseite rücken; meist liegen sie in der oberen Hälfte oder in der Mitte der Windungshöhe. Vielfach sind die Vorbiegungen zu ± langen „O h r e n" ausgezogen; dabei kann ein schmaler Stiel (Myolabe, S u e s s) in ein ± verbreitertes vorderes Ohrende (Myothek, S u e s s) übergehen. Solche länger ausgezogenen Ohren sind bei paläozoischen Formen Seltenheiten († A d r i a n i t e s), während sie bei manchen jurassischen Gattungen recht häufig gefunden werden († H a r p o c e r a t i d e n, † O p p e l i e n, † H a p l o c e r a s, † S t e p h a n o c e r a s, † P e r i s p h i n c t e s, † C o s m o c e r a s, † O e c o p t y c h i u s). Die verbreiterten Ohren können, gegen innen ± stark umgebogen, die Schalenmündung visierartig verengen; bei † M o r p h o c e r a s p s e u d o a n c e p s, † H a p l o c e r a s C a d o m e n s e und bei manchen † S t e p h a n o c e r a t i d e n ist das in weitgehendem Maße der Fall.

Häufig sind die Mündungen durch seitliche Einbiegungen der Schalenränder verengt, oder durch „Einschnürungen", Rinnen hinter dem Schalenrande, oder auch durch innere Schalenwülste, „Labialwülste". Einschnürungen und Wülste treten häufig in größeren Abständen als Spuren „alter" Mundränder auf den Schalen auf. Nicht selten, wie bei den triadischen † Arcestiden ist der Querschnitt der Mündung auch sonst ein anderer als der der übrigen Schale: ± dreiseitig, trapezoidisch u. a. m.

Solche Mundrandformen führen hinüber zu den bei zahlreichen Gattungen sich einstellenden a n o m a l e n W o h n k a m m e r n, die bei den † Ammonoideen in viel größerer Mannigfaltigkeit angetroffen werden als bei Nautiloideen. Meist bleibt ja das Höhen-Dickenwachstum der Schale bis zum Mundrande ein gleichmäßiges (abgesehen von geringfügigen Verengerungen am Vorderende, die an Steinkernen deutlicher erkennbar wohl meist nur auf Verdickungen der inneren Schalenlage nahe dem Mundrande bei langer stationärer Lage des Weichkörpers in der letzten Wohnkammer zurückzuführen sind). Recht häufig stellt sich aber im Bereich der Wohnkammer oder eines Teiles derselben, selten schon etwas vor Anfang der Wohnkammer eine Aenderung, meist Verminderung des Höhen-, oft auch des Breitenindex ein. Gewöhnlich wird die Wohnkammer absolut oder relativ schmäler, der Nabelrand wächst nicht mehr in der bisher verfolgten Spirale fort, er wird weiter, „egrediert" langsam oder sprunghaft; auch die Windungshöhe kann verringert oder auch im Lauf der Wohnkammer mehrfach geändert werden: verengerte, egredierende, gekniete, geknickte, scaphitoide Wohnkammern entstehen und solche, deren Vorderende kapuzenförmig umgestaltet ist (†P r o l o b i t e s, †H y a t t o c e r a s, †T r o p i t e s, †H a l o r i t e s, †C y m b i t e s, †D i a p h o r i t e s, †P i m e l i t e s, †S p h a e r o c e r a s, †O p p e l i a e. p., †L o b i t e s, †O e c o p t y c h i u s u. a. m.). Mit dem Eintreten anomaler Wohnkammern verbunden können Aenderungen der Wachstumsrichtung zur Lösung

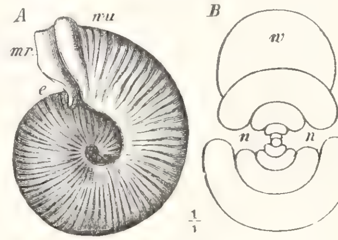


Fig. 28.


Fig. 29.

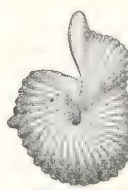

Fig. 30.

Fig. 28 bis 30. †Ammonoideen mit anomalen Wohnkammern. Fig. 28. †S p h a e r o c e r a s m i c r o s t o m a d'Orb. sp. A von der Seite, e umbonale Einbiegung des Mundrandes mr, wu Wulst. B Querschnitt, n Nabel, w Wohnkammer. Aus S t e i n m a n n. Fig. 29. †O p p e l i a m a c r o t e l a O p p. sp. (Oberjura, Tithon; Mähren). Aus v. S t r o m e r. Fig. 30. †L o b i t e s d e l p h i n o c e p h a l u s v. H a u. (Obertrias; Aussee). Aus v. S t r o m e r.

der vorderen Schalenteile von der geschlossenen Spirale führen (†S c a p h i t e s, †M a c r o s c a p h i t e s); die Bildung von „Nebenformen, Krüppelformen" kann einsetzen.

An die besonders differenzierten Mundränder und die anomalen Wohnkammern wurden von B u k o w s k i, F r e c h, G l a n g e a u d, H a u g, H y a t t, M u n i e r - C h a l m a s, M o j s i s o v i c s, P o m p e c k j, T o r n q u i s t u. a. Fragen geknüpft nach der A r t d e s S c h a l e n w a c h s t u m s s o l c h e r F o r m e n und nach der eventuellen Deutung solcher Bildungen als Geschlechtsunterschiede.

Mundränder mit ± langgestielten, nach vorne verbreiterten oder eingebogenen Ohren, ebenso durch Einbiegung der Schalenränder verengte Mündungen sind l e t z t e Mundränder

der Ammonitentiere; sie sind ein Merkmal ausgewachsener Tiere. Gingen solchem geohrten Mundrande gleichgestaltete vorauf, dann müßten die weiter zurückliegenden Zuwachslinien der Schale das zeigen; sie verlaufen aber stets einfacher, weniger weit vorgezogen als unmittelbar hinter dem Ohrrand. Weiterwachsen der Schale wäre außerdem immer nur nach Resorption des Mundrandes möglich: aber an den Schalen sind niemals Resorptionsgrenzen zu erkennen.

Ebenso sind anomale Wohnkammern (mit ± modifizierten, von der Richtung der weiter zurückliegenden Zuwachslinien abweichenden Mundrändern) letzte Wohnkammern ausgewachsener Individuen trotz der oft recht sehr erheblichen Größenunterschiede bei Individuen derselben Art. Das Fehlen von Resorptionsgrenzen in den weiter zurückliegenden Schalenteilen beweist, daß das Ammonitentier nur einmal eine anomale Wohnkammer konstruierte.

Die Ausbildung langer Ohren, die bei morphologisch nächststehenden Formen fehlen oder vorkommen können (†Harpoceratiden), wurde von Quenstedt als vielleicht mit Geschlechtsunterschieden zusammenhängend betrachtet. Anomale Wohnkammern wurden ebenso bewertet (Munier-Chalmas, Glangeaud). Kleinwüchsige, ohrentragende Formen mit anomaler („scaphitoider") Wohnkammer stellte Munier-Chalmas als Männchen größeren, regelmäßig gewachsenen Formen ohne Ohren — Weibchen — gegenüber:

†Creniceras (Oppelia) ♂ — †Neumayria (†Oppelia) ♀

†Oecotraustes (Oppelia) genicularis ♂ — †Oppelia subradiata ♀

†Oecotraustes stenorhynchus ♂ — †Oppelia arolica ♀

†Horioceras (Oppelia) ♂ — †Distichoceras (Oppelia) ♀ u. a. m.

Glangeaud sieht in den ganz besonders aberrant gebauten †Oecoptychius die Weibchen (?) von †Sphaeroceras.

So lockend auch nach den Formverschiedenheiten der ♂ und ♀ bei der lebenden Argonauta die Annahme eines schärfer ausgeprägten Sexualdimorphismus bei den Ammonoideen sein mag — sie läßt sich nicht beweisen, kaum wahrscheinlich machen. Es ist durchaus nicht immer möglich, den Ammoniten mit anomaler Wohnkammer solche mit regelmäßig gebauten Schalen als anderen Geschlechts in gleicher zeitlicher (und räumlicher) Verbreitung gegenüberzustellen. Bei ungemein vielen Ammonoideengattungen fehlen Formen mit anomaler Wohnkammer und mit Ohren gänzlich[1]). Diese hätten dann des Sexualdimorphismus entbehrt, und morphologisch ausgedrückte Geschlechtsunterschiede wären überhaupt nur einer relativen geringen Zahl von Gattungen eigen gewesen (Glangeaud nennt 22 von vielen hunderten)?

Eine wesentlich andere Deutung der anomalen Wohnkammern leitete Pompeckj ab: Sie kommen bei den verschiedensten Zweigen des Ammonoideenstammes vor; bei manchen Reihen (z. B. †Cymbites, †Sphaeroceras †Oecophtychius) ist eine deutliche Steigerung des anomalen Wachsens von geologisch älteren zu jüngeren Arten zu erkennen; anomale Wohnkammern (und besonders komplizierte Mündungen) kommen immer nur bei solchen Reihen und Gruppen vor, welche nach meistens nur kurzer Existenzdauer erlöschen — sie charakterisieren demnach aussterbende Zweige der Ammonitengattungen. Pompeckj bezeichnete (mit Mojsisovics) die anomalen Wohnkammern als „senile" Charaktere, welche bei degenerierenden, dem Aussterben verfallenden Stammlinien sich einstellen. (Frech spricht Ammoniten mit anomaler Wohnkammer als „Hemmungsformen" und, da sie bei manchen Gruppen zugleich mit reduzierten, vereinfachten Lobenlinien auftreten, als atavistische Erscheinungen an.)

Während von den normalen Anwachsstreifen abweichende Mundsäume mit Ohren, Verengerungen (und anomale Wohnkammern) nur bei ausgewachsenen Individuen vorkommen, zeigen manche Ammoniten auf der Schale in verschiedenen Zwischenräumen (auch auf verschiedene Größenstadien beschränkt) wiederkehrende Reste verschiedenartig erweiterter Mündungen. M. Neumayr beschrieb aus dem Tithon der Alpen ein †Lytoceras immane, auf dessen Flanken abstehende zerbrochene Schalenleisten in größeren Abständen als Reste trompetenförmig erweiterter Mündungen sich finden; das Gehäuse muß aus tubusartig ineinander steckenden Gliedern bestanden haben. Weiterbauen der Schale nach einer erweiterten Mündung war immer nur so möglich, daß das Tier seinen Mantelrand vom Schalenrande löste, ihn kontrahierte und rückwärts an die Innenseite der Schale (hinter der Stelle stärkerer Erweiterung) anlegte, von hier aus wieder ein Stück weit die Schale in den normalen Maßen weiter baute, um nach einiger Zeit die Mündung wieder zu erweitern usf. Der Verlauf der Zuwachslinien hinter und vor solchen abstehenden Schalenleisten zeigt das deutlich an. Wähner beschrieb ganz gleich zu deutende Bildungen bei †Pleuracanthites biformis aus dem unteren Lias der Alpen. Von solchen trompetenförmig erweiterten Mündungen sind es nur kleine Schritte bis zu den „festonierten" „alten" Mundrändern auf den Schalen mancher †Lytoceras (†L. fimbriatum, cornucopiae, Eudesi), wo in verschiedenen Zwischenräumen abstehende Schalenleisten erhalten sind, welche wellige Ausbiegungen zeigen. Und weiter stehen trompetenförmig erweiterte Mundränder in inniger Verbindung mit den „Parabellinien und -knoten" bei †Lytoceras articulatum, bei vielen †Perisphinctes, bei manchen †Aspidoceras, †Sphaeroceras, †Zigzagiceras u. a. m. Hier wiederholen sich auf den Schalen in regelmäßigen Abständen, öfters der Distanz zweier Septen entsprechend,

[1]) Bei den Ammoniten der Trias sind Ohren noch nie beobachtet worden.

Reste von Mundrändern, welche durch eine leichtere Ausbiegung auf dem unteren Teil der Flanken schwach trompetenförmig und auf dem Uebergang von den Flanken zur Externseite in ein seitlich abstehendes nach vorn offenes Ohr erweitert waren (an der Basis des Ohres liegt in der Schale vor der Parabellinie der Parabelknoten, welcher durch Zurückzwängen des Mantelrandes in die Ohrbasis beim Weiterbau der Schale in normaler Röhrenweite entsteht). Die Parabellinien sind bei erhaltener Schale als Bruchränder markiert, an welchen die Zuwachslinien der Schale und auch die Rippen abgeschnitten erscheinen. Hier wiederholen sich dieselben Bildungen wie bei dem devonischen Nautiloideen †Gyroceras alatum. Die Parabellinien der †Perisphincten z. B. wurden mehrfach mit Resorptionserscheinungen in Zusammenhang gebracht; damit haben sie nichts zu tun, sie sind in Wirklichkeit Reste (fast immer nur als Bruchreste erhalten) alter Mundränder, welche in ihrem Verlauf weder mit den normalen Zuwachslinien übereinstimmen, noch mit den letzten Mundrändern, die gerade nach vorn gestreckte, ± gestielte Seitenohren haben, und hinter denen Einschnürungen der Schale vorkommen können. Sie bedeuten intermediäre Stillstandslagen des Schalenwachstums, wie solche analog von den Schalen der Muriciden z. B. bekannt sind.

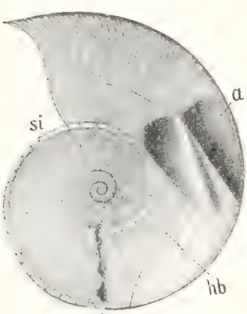


Fig. 31.

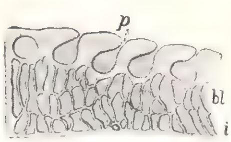


Fig. 32.

Fig. 31, 32. Aptychen von †Ammonoideen. Fig. 31. Abdruck von †Oppelia steraspis Opp. sp. (Oberjura, lithogr. Schiefer; Franken). a Aptychus von der Innenseite (hb Haftbandgrenze, si Sipho). Aus v. Stromer. ½ nat. Gr. Fig. 32. Querschnitt durch einen Aptychus (vergrößert). bl mittlere, blasige Schicht, i kompakte innere Schicht, p Poren der Oberseite. Aus v. Stromer.

Aptychen (Fig. 31, 32). Recht häufig findet man in den Wohnkammern der Ammonoideen oder isoliert, symmetrisch gebaute, flach gewölbte Schalenstücke, die Aptychen — 2 in einer „Harmonielinie“ aneinander stoßende Klappen — seltener Anaptychen, ein einheitliches Schalenstück (Fig. 49, S. 294). Ihr Umriß entspricht ziemlich gut dem Windungsquerschnitt der Ammoniten, mit denen sie zusammen gefunden werden; er zeigt gebogene Außenränder, gebuchteten Unterrand. Meist bauen 3 Schichten den Aptychus auf: eine dicke zellige Innenschicht ist außen von einer dünneren, porösen, gekörnelten, manchmal längsgefalteten Schicht überdeckt und liegt auf einer dünnen, dichten Innenschicht, mit der verbunden Reste kohliger Substanz erhalten sein können. Die Anaptychen sind dünnschalig, hornigkalkig, konzentrisch gestreift.

Die Aptychen gehörten ohne Zweifel den Ammonitentieren an. Ihre Deutung schwankte vielfach; man sah u. a. in ihnen Deckel von Nidamentaldrüsen (Keferstein, Waagen), Kiefer (Meck u. Hayden), verkalkte Kopfknorpel (v. Ihering, der sie die Dibranchiatennatur der Ammoniten beweisend ansah) u. a. m. Ihrer Skulptur nach müssen sie äußere Verkalkungen sein. Da ihre Zuwachslinien an der Harmonielinie und der unteren Einbuchtung abstoßen und nur dem Außenrand parallel liegen, können sie nur entsprechend der Weitenzunahme der äußeren Schale gewachsen sein: sie können nur Verschlußstücke der Schale gewesen sein. Einzelne Funde bestätigen das: bei einer †Oppelia subradiata (Owen) bei zwei †Haploceras elimatum (Retowski) und bei einigen †Oppelia steraspis aus dem lithographischen Schiefer von Solnhofen wurden Aptychen am Mundrande die Schale verschließend gefunden. Michael fand Aptychen schon bei ganz jungen Formen, die in der Wohnkammer eines ausgewachsenen Tieres lagen; und zwar hatten alle Aptychen. Danach ist es ausgeschlossen, daß sie Deckel von Nidamentaldrüsen waren. Ob diese Deckel — wie wahrscheinlich — auf einem der Kopfkappe des Nautilus entsprechenden Organ ausgeschieden wurden, läßt sich nicht feststellen.

δ) Skulpturen. Das primitivste Element der sehr mannigfaltigen Ammonoideenskulptur ist der Zuwachsstreifen. Zu ihm tritt, phylogenetisch und ontogenetisch später, ± radialgerichtete Faltung der Schale zu „Rippen“, welche meist den Zuwachslinien gleichlaufend auf verschiedenen Teilen des Schalenumfangs verschieden stark sein können. Die Rippen können einfach, gespalten, gegabelt, gebündelt sein. Die Spaltungsstellen der Rippen sind oft durch einen (meist hohlen) Knoten markiert. Knoten und Stacheln treten besonders häufig bei mesozoischen Formen zu den Rippen hinzu; des öfteren sind die Knoten in Längsreihen geordnet, dadurch wird der Eindruck von Spiralskulptur erzeugt. Spirale Längsleisten sind selten, sie kommen bei †Sturia, †Cladiscites, †Agathiceras, †Adrianites, †Gastrioceras, †Liparoceras, †Strigoceras vor, bei den drei letzteren zusammen mit radialer Skulptur: die Schalenoberfläche ist gegittert. Die Externseite zeigt häufig eine, seltener zwei oder drei Längsfalten, Kiele, die durch Fortsetzungen der Querskulpturen gekerbt, gezähnt, gezopft werden können.

Rippen, Knoten, Kiele sind nicht Verdikkungen, sondern wellige Auf- und Abbiegungen

der Schale; diese gröberen Skulpturelemente sind darum auch auf Steinkernen der Ammoniten deutlich ausgeprägt. Gröbere Knoten und Stacheln sind auf den Steinkernen oft (†Aegoceras, †Liparoceras) durch eine ebene Fläche stumpf abgeschnitten. Knoten und Stacheln sind nichts anderes als Ausstülpungen der Schale nach Art der abstehenden Parabelohren, bei denen aber bei Weiterbau der Schale der Mantel vom Ohrrande nicht gelöst wurde, sondern, sich zur Normalweite der Windung senkend, das „Parabelohr" vorne schloß: ein hohler Stachel war fertig. Das Tier wuchs weiter; sein Eingeweidesack kam in die Region des Stachels; war dieser hoch, so wurde die Wand des Eingeweidesackes nicht weit in den Stachel gespreßt; es blieb ein Hohlraum übrig, der durch sekundäre Ausscheidung von Perlmuttersubstanz abgeschlossen wurde. Ein Steinkern kann nun in solchem Fall nur einen niedrigen, abgeschnittenen Knoten zeigen. Analog sind Hohlkiele zu erklären (z. B. bei †Harpoceratiden), wo längs der Basis der hohlen Kielfalte eine sekundäre Kalklamelle entlang zieht.

ε) Septen, Suturen (Lobenlinien), Siphonalbildungen. Für die Charakteristik der Ammonoideengattungen und für die Feststellung ihrer Verwandtschaftsverhältnisse sind die Septen und Suturen von größtem Werte.

Den älteren paläozoischen †Goniatitiden und Clymenien eignen wie den †Nautiloideen procöle Kammerscheidewände. Die jüngeren paläozoischen und die mesozoischen †Ammonoideen haben opisthocöle Septen. Die meist äußerst dünnen Septen sind bei ihrer Annäherung an die Außenschale schwach gebogen bis ganz ungemein kompliziert gefaltet; die Lobenlinien zeigen darum ganz außerordentlich verschiedenen Verlauf. Im allgemeinen gilt die Regel: Die Suturen geologisch älterer Formen — im Devon und Karbon — sind wie bei Nautiloideen schwach wellig gebogen bis kräftig, aber nur wenige Male gewellt, oder geknickt, oder zungenförmig gebogen. Schon im jüngeren Paläozoikum kompliziert sich die Sutur; die weit vorspringenden Sättel und die Loben werden durch sekundäre Einbiegungen gekerbt, geschlitzt bis ungemein zierlich zerschnitten. Die Regel von der höheren Komplizierung der Sutur bei geologisch jüngeren Formen ist nur so zu verstehen, daß je die jüngeren Glieder einer Reihe die kompliziertere Sutur haben: So finden wir komplizierteste Suturen bei †Pinacoceras der oberen Trias und dann wieder bei manchen †Pachydiscus der oberen Kreide; einfachere bei vielen Trias- und Juragattungen; außerdem ist auch z. B. bei vielen Kreidegattungen regressive Suturentwickelung bekannt.

Regelmäßig (mit Ausnahme einiger †Clymenien) ist in der Mediane der Externseite ein meist zweispitziger Externlobus (Ventral-, Siphonallobus) vorhanden, dem ein schmaler ein- oder zweispitziger Internlobus (Dorsal-, Antisiphonallobus) gegenüberliegt; auf den Flanken der Windung liegen die Seitenloben — bei zahlreichen paläozoischen †Goniatiten nur einer, bei den †Ammoniten kann die Zahl der Loben auf einer Flanke bis auf mehr als 30 steigen. Die Zahl der Loben wächst im allgemeinen mit zunehmender Windungshöhe, mit größerer Involubilität und Engnabligkeit der Windungen, und sie wird meistens bei geologisch jüngeren Gliedern eines Stammes größer.

Man ist nach dem Vorgange von L. v. Buch daran gewöhnt, nach dem Schema ganz evoluter mesozoischer Ammoniten wie †Lytoceras die Grundzahl von 6 (Haupt-)Loben anzunehmen: je 1 Extern- und

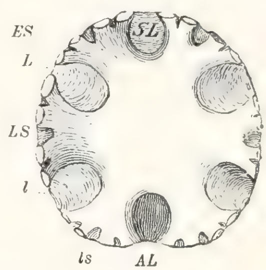


Fig. 33. Scheidewand eines ganz evoluten Ammoniten †Lytoceras fimbriatum Sow. sp. (Mittellias). SL Extern(siphonal)-lobus, AL Intern-(antisiphonal) lobus, ES Externsattel, LS erster, ls zweiter Seitensattel, L erster, l zweiter Seitenlobus. Aus Zittel.

Internlobus, auf den Flanken je 2 Lateralloben; zwischen ihnen liegen 6 Sättel: rechts und links von außen nach innen 1 Externsattel, 2 Lateralsättel. Bei hochmündigeren, involuteren Formen, deren Lobenzahl größer geworden ist, werden die größeren Loben auf den Flanken, welche außerhalb der Projektion der Externspirale des vorhergehenden, verhüllten Umgangs liegen, als die (meist 2) Lateralloben bezeichnet; die kleineren Lobenelemente vom zweiten Seitenlobus bis zur Nabelnaht (und von hier bis zum Internlobus) heißen Auxiliar- = Hilfsloben und -sättel (der Flanken und Internseite); die untergeordneten Loben zwischen Externlobus und erstem Seitenlobus sind die Adventivloben und -sättel.

Meistens sind die Suturelemente in ± radialer Reihe geordnet; häufig liegen die Auxiliarloben in schräg nach hinten gerichteter Reihe, sie können mit dem kleiner werdenden zweiten Seitenlobus einen „Suspensivlobus" bilden. Seltener sind die Suturelemente in nach vorn konvexem Bogen geordnet, und selten steigt ihre Reihe gegen den Nabel hin nach vorne auf.

In bezug auf die allgemeine Form der Suturelemente sind 2 Grundtypen zu unter-

scheiden: 1. goniatitische Loben und Sättel — ganzrandig, gebogen oder geknickt, ohne sekundäre Inzisionen und Zackungen, 2. ammonitische mit sekundären Einschnitten. Die Normalform ammonitischer Loben ist dreispitzig, triänidisch (Haug). Bei manchen karbon-permischen und triadischen Ammoniten kommen können aus triänidischen Loben prionidische werden dadurch, daß die Nebenzacken der Lobenäste ± gleichlang werden, sich im Bogen anordnen, wodurch der ganze Lobus öfters Garben- oder Pinselform annehmen kann. Die Sättel ammonitischer Suturen sind ganzrandig oder nur an den Seiten gekerbt bei ceratitischen und dicranidischen, seltener

Fig. 34.





Fig. 35.

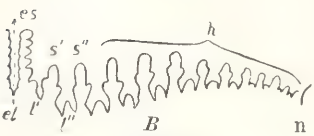


Fig. 36.



Fig. 37.



Fig. 38.



Fig. 39.



Fig. 40.

Fig. 34 bis 40. Lobenlinien von †Ammonoideen. Fig. 34, 35. Goniatitische Lobenlinien: Fig. 34. †Anarcestes subnautilinus Schloth. sp. (Mitteldevon). Fig. 35. †Gephyroceras intumescens Beyr. sp. (Oberdevon). Fig. 36. Ammonitisch - dikranische Lobenlinie: †Medlicottia primas Waag. (Perm). Fig. 37. Ammonitisch-prionidische (ceratitische) Lobenlinie von †Ceratites nodosus de Haan (Muschelkalk). Fig. 38, 39. Ammonitisch-triaenidische Lobenlinien: Fig. 37. †Phylloceras Nilssoni Heb. sp. (Oberlias) Fig. 38. †Pinacoceras Metternichi v. Hau. sp. (Obertrias). Hier ist der Raum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lobenlinien schwarz ausgefüllt. Fig. 40. Triänidische, sekundär bipartite Loben und Sättel von †Lytoceras Liebigi Opp. sp. (Oberjura). [El, el Externlobus, Es, es Externsattel, in Fig. 38 mit Adventivloben, L, l_1 erster, l, l'' zweiter Seitenlobus, LS_1 und s' erster, l und ll'' zweiter Seitenlobus, AS in Fig. 38 Hilfsloben und -sättel, Jl Internlobus, n Nahtlinie]. Fig. 36 aus v. Stromer, die übrigen nach Zittel.

zweispitzige, dikranidische Loben vor; Zweiteiligkeit der Loben kann wie bei † Lytoceratiden auch durch Verschiebung und ungleiches Wachsen der Aeste triänidischer Loben entstehen. Ceratitisch oder prionidisch sind Loben, deren Zackungen in größerer Zahl im Bogen am Grunde der Loben angeordnet gleich klein sind (ceratitisch im engeren Sinne bei vielen triadischen Ammoniten). Bei manchen Jura-Kreideammoniten bei triänidischen Loben, oder sie können in vielfache Aeste zerschnitten sein, wie bei den meisten triänidischen, rein ammonitischen Suturen. Je nach der Form der Sättel spricht man von lanceolaten, phylloiden, stenophyllen, brachyphyllen, dolichophyllen usw. Sätteln; das sind Termini ohne scharfe Abgrenzung gegeneinander.

Die Ursache der zunehmenden Komplizierung der Lobenlinien ist nicht eindeutig

klar. Die stärker differenzierten Septen geben dem sehr dünnschaligen Gehäuse natürlich größere Festigkeit; der hieraus etwa zu ziehende Schluß: Ammoniten mit kompliziertester Sutur lebten unter größtem Druck im tiefsten Wasser, läßt sich leider nicht beweisen.

Siphonalbildungen. Der die Luftkammern durchziehende, stets enge Sipho ist, abgesehen von den innersten Windungen

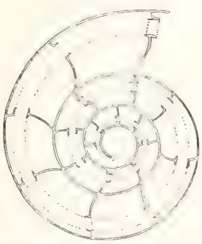


Fig. 41. Sagittalschnitt durch die ersten Windungen eines †Tropites aff. Phoebus Dittm. (Obertrias, Salzkammergut). Der anfangs intern liegende Sipho rückt allmählich an die Externseite; die zuerst rückwärts gerichteten Siphonalduten werden nach vorn gekehrt; die Scheidewände werden nach vorne gewölbt. Nach Branca und v. Stromer. Vergrößert.

mancher Formen, stets in randlicher Lage fixiert und zwar liegt er meist dicht unter der Externseite, nur bei den devonischen †Clymenien ist er intern gelagert (Fig. 42).



Fig. 42. †Gonioclymenia speciosa Mstr. (Oberdevon; Fichtelgebirge). Mit intern liegendem Sipho und langen Siphonalduten. Aus v. Stromer.

Die Siphonalduten sind bei †Goniatiten und †Clymenien rückwärts, bei den übrigen †Ammonoideen nach vorn gerichtet. Meist sind sie ganz kurz; nur einige †Clymenien haben lange, von Septum zu Septum reichende Duten, wie wir solche von den Nautiloideen †Endoceras, †Aturia kennen. Branca zeigte, daß in den innersten Windungen mancher Formen die Duten rückwärts gerichtet sind, daß dann eine nach vorn gerichtete Dute gebildet wird, während der rückwärtige Teil obliteriert (Fig. 41). Die Siphonalhülle war bei älteren Formen wohl rein chitinös (sie ist bei paläozoischen Formen fast nie erhalten), bei jüngeren war sie wohl chitinös-kalkig wie bei Nautilus; Mojsisovics konnte den Aufbau aus konzentrischen Lagen nachweisen.

In der Embryonalkammer endigt der Sipho unmittelbar hinter dem Septum mit einer kleinen, kugeligen Anschwellung. Munier-Chalmas konnte als erster in der Embryonalkammer die Existenz eines „Prosipho" nachweisen, der meist dem „Pro- oder Endosipho" der †Endoceratiden und dem „Prosipho" der Spirula gleich erachtet wird. Nur der letztere Vergleich trifft zu. In dem „Prosipho" der Ammoniten handelt es sich (Fig. 43, nach Präparaten von Dr. E. Mascke) um eine dünne gefaltete Membran, die von der Hinterseite des Siphoblindsackes zur gegenüberliegenden Wand zieht, nicht aber um eine Röhre wie bei dem Prosipho der †Endoceratiden. Der „Prosipho" in der Anfangskammer der Ammonoideen ist etwa den Endosiphonalblättern der †Endoceratiden gleichzusetzen, wie diese bedeutet er

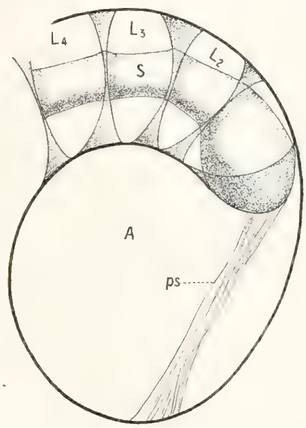
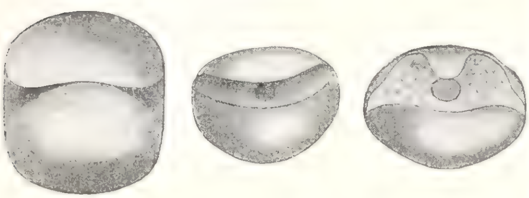


Fig. 43. Schnitt durch die Embryonalkammer A und die vier ersten Luftkammern (L_1), L_{2-4} eines †Stephanoceras (Normannites) sp. Der Blindsack des in den Luftkammern zentral liegenden Siphos füllt noch fast ganz die erste Luftkammer aus. ps „Prosipho". Die gewölbten Septen sind infolge der Dicke des Schnittes flächenhaft gezeichnet. Vergrößert 50:1.

(und der „Prosipho" von Spirula) einen durch Ausscheidung von lockerer Kalksubstanz (? = der opaken Schicht auf den Kammerwänden von Nautilus) hergestellten Kontakt zwischen der Innenwand der Anfangskammer und dem sich langsam von ihr lösenden und vorrückenden Ende des Eingeweidesackes.

Mehrfach (†Psiloceras e. p., †Neolobites, †Garnieria) rückt der Sipho aus der Symmetrieebene zur Seite, mit ihm der Externlobus; dadurch wird dann die Sutur asymmetrisch.

ζ) Ontogenie. Untersuchungen über die Ontogenie der Ammonoideenschalen verdanken wir namentlich Branca, Hyatt und J. P. Smith. Branca unterschied 3 Typen der skulpturlosen Schalenanfänge: 1. Asellate Embryonalkammer (bei den †Clymenien und einem Teil der †Goniatiten), die Sutur der ersten Scheidewand der sackförmigen. meist ± kugeligen Kammer verläuft nahezu geradlinig über Flanken und Externseite; 2. Latisellate Embryonalkammer († Goniatitidae e. p., † Ceratitidae, † Tropitidae, † Trachyceratidae, † Arcestidae), die erste Sutur der quer ellipsoidischen Kammer bildet außen einen breiten Bogen, Externsattel, neben dem bis zum Nabel rechts und links ein ganz schwacher Lobus auftreten



A B C

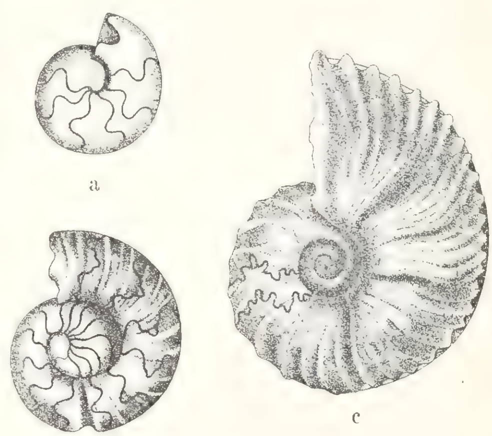
Fig. 44. Anfangskammern von †Ammonoideen; vergrößert 30:1, auf das erste Septum gesehen. A asellate Anfangskammer eines †Goniatiten (Devon), B latisellate eines †Tropites (Trias), C angustisellate eines †Lytoceras (Lias). Nach Branca. Aus v. Stromer.

kann; 3. Angustisellate Embryonalkammer (bei den triadischen † Ptychitidae, † Pinacoceratidae, † Cladiscitidae und bei allen Jura- und Kreideammoniten), die Sutur bildet auf der Externseite eine ± schlanke Zunge mit je einem deutlichen Lobus daneben.

Die Weiterentwickelung zeigt auf den anfangs engen und niedrigen, dann allmählich weiter und höher, bei vielen Formen involut werdenden Windungen zunächst nur feinste Zuwachslinien auf der Schale. Skulpturen gröberer Art, Rippen, Knoten, Kiele, stellen sich erst später ein; gegen Ende der Wohnkammer ausgewachsener Exemplare kommen häufig Abschwächungen der Skulpturen vor. Eine besonders von Württenberger und Neumayr betonte Regel zeigt, daß neue Skulpturelemente zuerst nahe dem letzten Mundrande einer Form erzeugt werden, bei den Nachkommen treten sie früher auf, rücken also gegen den Schalenanfang zurück. Das läßt sich schön bei †Perisphinctes — †Peltoceras — †Aspidoceras, †Perisphinctes — †Hoplites — †Placenticeras zeigen, wo sich klare Parallelen zwischen Ontogenie und Phylogenie ergeben.

In der individuellen Entwickelung der Lobenlinien konnte zuerst Branca zeigen, daß auf die erste a-, lati- oder angustisellate Sutur eine einfachst goniatitische folgt, in welcher der externe Sattel durch einen ± schmalen Lobus zerlegt ist; auf den Flanken folgt dem Sattel ein flacher Seitenlobus; langsam wird bei den folgenden Septen die Zahl der Loben und Sättel vermehrt. Die folgenden Suturen bleiben entweder ganzrandig, goniatitisch († Goniatitidae, † Clymenidae und wenige Ammoniten) oder sie werden nach einem oder mehreren Umgängen ceratitisch-prionidisch bis triänidisch durch Schlitzung der Loben, oder sie werden durch Kerbung der Loben und Sättel rein ammonitisch. Die Vermehrung der Suturelemente spielt sich im wesentlichen durch Teilung der Sättel ab, in welche neue Loben eingesenkt werden (nur im Extern- und Internlobus kommt Teilung durch eingeschaltete Sättelchen vor).

Auch in der Entwickelung der Lobenlinie ergeben sich, wie J. P. Smith namentlich an †Lytoceras, †Placenticeras, †Schlönbachia, †Baculites zeigen konnte, deutliche Parallelen zwischen On-



a b c

Fig. 45. Entwickelungsstadien von †Placenticeras pacificum J. P. Sm. Die anfangs glatte Schale nimmt allmählich die Skulptur eines †Hoplitiden an; die anfangs goniatitischen Lobenlinien werden ammonitisch-triänidisch. Durchmesser von a 0,98 mm, b 1,99 mm, c 6,6 mm. Nach J. P. Smith.

togenie und Phylogenie: die Normalstadien zeitlich vorangegangener Typen bis zurück zu goniatitischen Ausgangsformen werden von einer geologisch jüngeren Art durchlaufen.

Das Verhalten des Sipho weist in der Ontogenie der „prosiphonaten“ Ammoniten auf „retrosiphonate“ goniatitische Stadien und, vor der Fixierung in randlicher Lage, auf nautilide Stadien zurück.

η) Organisation und Lebens-

weise. Ueber Organisation und Lebensweise der Ammonoideen können wir fast nichts Sicheres aussprechen.

Aus dem Schalenbau wird der Schluß auf manche Analogien mit dem Nautilustiere gerechtfertigt. Die Schale ist eine rein äußere, kann also nur wie die von Nautilus vom Mantel gebildet worden sein. Uhligs Annahme, auf die Schale eines †Lytoceras exoticum aus dem Oberjura des Himalaya wäre von außenher eine Schalenschicht aufgelegt, entbehrt des genügenden Beweises; der Schalenbau ganz ähnlicher †Lytoceraten widerspricht ihr.

Die Befestigung des Tieres in der Schale war analog der bei Nautilus: des öfteren sind (von Oppel und Crick) der Dorsalregion genähert, Spuren der vorderen Grenzen des Haftmuskels — bei sehr involuten, hochmündigen Formen allerdings auffallend weit nach vorn gezogen — nachgewiesen. Die hinteren Haftbandgrenzen mögen mit den Lobenlinien zusammengefallen sein; ob dabei in die oft so vielfach gespaltenen Loben Muskelzüge hineingriffen oder nicht, ist ganz unsicher.

Das Wachsen und Vorrücken des Tieres in der Schale ging ebenso wie bei Nautilus vor sich, d. h. in kleinsten, der Weite von Zuwachsstreifen entsprechenden Schritten. Hin und wieder (bei †Hudlestonia serrodeus, †Oxynoticeras oxynotum) ist aus feinsten, Teilen der Lobenlinie parallelen, Linien auf den Steinkernen dieses langsame Vorrücken deutlichst zu erkennen.

Neben Analogien mit dem lebenden Nautilus gibt es für den Weichkörper bestimmte Differenzen: das Fehlen verkalkter Kiefer, das Auftreten von Anaptychen und Aptychen.

Ob der Kopf mit Tentakeln oder Armen besetzt war, wissen wir nicht. H. Douvillé nahm aus der bis auf vier Oeffnungen geschlossenen, visierartigen Mündung von †Morphoceras pseudoanceps das Vorhandensein von Armen wie bei Argonauta an — möglich, doch nicht zu beweisen. Umbonale rückwärtige Buchtung des Mundrandes könnte für rückenständige und auf die Schale zurückgreifende Arme sprechen, aber solche umbonale Bucht zeigt auch Nautilus ohne solche Arme.

Aus dem Ventralsinus der Anwachsstreifen bei vielen †Goniatiten und manchen †Ammoniten kann auf den Besitz eines Trichters wie bei Nautilus geschlossen werden; ob die ventralen Fortsätze am Mundrande mancher †Goniatiten und der meisten Ammoniten (†Amaltheus!) etwa als Stützen (?) für den Trichter gedient haben mögen, ist unklar. Bei Formen, deren Mündung von der Externseite her ± kapuzenförmig überdeckt war (†Lobites, †Oecoptychius), ist die Annahme eines die Bewegungsrichtung dirigierenden, extern liegenden Trichters recht schwierig.

Das einzige, in bezug auf die Lebensweise der Ammonoideen feststehende ist es, daß sie Meeresbewohner waren. Aus der „weltweiten Verbreitung“ mancher „Arten“ (†Macrocephalites macrocephalus) wurde früher allgemein geschlossen, die Ammonoideen wären exzellente Schwimmer gewesen. Tatsächlich läßt sich die Verbreitung der gleichen Art über wirklich sehr große Gebiete nicht feststellen. Besonders großes Lokomotionsvermögen dürften die Ammonoideen als erwachsene Tiere nicht besessen haben. Weder die riesigen, ganz flachen Scheiben von †Pinacoceras, noch breite flache Außenseiten wie bei manchen †Stephanoceras sprechen für leichtbewegliche Schwimmer. Tiere mit schneckenförmigen Gehäusen (†Cochloceras, †Turrilites) lebten wohl kriechend als vagiles Benthos, andere, wie †Scaphites, †Hamites †Baculites könnte man sich pseudoplanktonisch oder auch kriechend lebend vorstellen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß wohl die Mehrzahl der Ammoniten dem vagilen Benthos angehörte.

Manche Formen, wie die meisten †Phylloceras und †Lytoceras bevorzugten nach ihrem häufigeren Vorkommen in nicht detritogenen Gesteinen tieferes oder wenigstens küstenferneres Meer, resp. waren sie stenotherme Tiere.

ϑ) Systematik und Stammesgeschichte. Die große Menge der †Ammonoideen wurde früher nach dem Charakter der Suturen in die Gattungen †Goniatites de Haan, †Ceratites de Haan, †Ammonites Lam. und †Clymenia Mstr. geschieden, neben welchen die nicht in planer, geschlossener Spirale gebauten Typen als selbständige Gattungen: †Turrilites, †Baculites, †Hamites, †Crioceras, †Scaphites u. a. m. aufgefaßt wurden. Die großen morphologischen Differenzen innerhalb der zahlreichen Formen der alten Gattungen veranlaßten zuerst L. von Buch, dann Quenstedt, d'Orbigny, v. Hauer und viele andere bei †Ammonites, dann Beyrich und die beiden Sandberger bei †Goniatites „Familien“ zu unterscheiden (die Armati, Dentati, Amalthei, Falciferi, Arietes usw. bei Ammonites, und die Nautilini, Simplices, Primordiales usw. bei Goniatites). E. Sueß bahnte 1865 eine gesunde Reform der Ammonoideensystematik an: unter besonderer Betonung der Wohnkammergröße und der Mundrandform kreierte er Gattungen als Ersatz der Buch-Quenstedt-d'Orbignyschen Familien: †Phylloceras für Heterophylli, †Lytoceras für Lineati, †Arcestes für Globosi usw. Der neue Weg wurde schnell viel begangen. Hyatt, Mojsisovics, Zittel, Waagen, Neumayr und seither fast alle Autoren, welche sich mit Ammonoideen be-

schäftigten, schufen neue Gattungen; und das Pulverisieren der alten Ammonoideengattungen ist so weit gegangen, daß Hyatt (1900) nicht weniger als 482 Gattungen unterschied.

Von Zittel und unter seinem Einfluß durch W. Waagen wurde der Anstoß gegeben, genetische Momente in die Ammonitensystematik einzuführen. Waagen fand z. B. innerhalb der Gattung †Oppelia eine Anzahl zeitlich aufeinanderfolgender ,,Mutationen", für welche er den Zusammenhang als genetische ,,Formenreihe" annahm. M. Neumayr und L. Württenberger bauten auf diesem Wege weiter und umgrenzten die Gattungen als Gruppen und Reihen morphologisch nächststehender Arten, welche untereinander auch zeitlich in engem Zusammenhang standen. Zugleich schied Neumayr morphologisch nahe stehende Gruppen voneinander, wenn sie durch umfangreichere Zeitintervalle getrennt sind. Er wies auf die Unwahrscheinlichkeit direkten genetischen Zusammenhanges solcher Gruppen hin (†Ceratiten der Trias und Formen mit ceratitischen Lobenlinien in der Kreide). Dadurch betonte er zugleich die für eine natürliche Systematik der Ammonoideen sehr kritische Klippe der in ungemein großer Zahl vorkommenden Konvergenzerscheinungen: gleiche Formen mit ± gleicher Skulptur und mit nahezu gleichen Lobenlinien treten zu den verschiedensten Zeiten auf, ohne daß sie untereinander in direkter phyletischer Verbindung stehen.

Die wachsende Zahl der Gattungen zeitigte das Bedürfnis, diese wieder zu größeren Einheiten zusammenzufassen. So unterschied Neumayr bereits 1875 die ,,Familien" der Arcestidae, Tropitidae, Lytoceratidae, Aegoceratidae; Hyatt (1900) steigerte die Zahl der Familien auf 101.

Und weiter entstanden Versuche, die Ammonoidenen unter bestimmte systematische Prinzipien zu zwängen. Branca unterschied nach den Anfangskammern die Asellati, Latisellati und Angustisellati. P. Fischer legte die Richtung der Siphonalduten zugrunde und schied Retrosiphonata von den jüngeren Prosiphonata. Zittel, die Lage des Sipho betonend, trennte die Intrasiphonata (Clymenien) von den Extrasiphonata (Goniatiten und Ammoniten). Mojsisovics teilte die vorjurassischen Ammonoidenen nach der Verzierung der Schalen in glattschalige Leiostraca und rauhschalige Trachyostraca, die sich nach Mojsisovics übrigens auch in der Schlitzung der Suturen unterscheiden: schlanke Satteläste kommen nur bei letzteren vor (bei den Jura-Kreideammoniten würde solche Scheidung zu Undingen führen). Haug, Holzapfel, Arthaber betonen ± scharf die Länge der Wohnkammern als systematisches Prinzip, und Hyatt stellte (1900) die Form der Sättel, die Ausbildung der Internloben voran.

Teils brachten solche Versuche keine wesentliche Klärung der genetischen Verhältnisse, teils entbehren sie überhaupt der Natürlichkeit. Noch fehlt ein System der Ammonoideen, welches der Geschichte des Stammes vollkommen gerecht wird. Und noch fehlt eine Durcharbeitung des gesamten riesigen Materials — weit über 6000 ,,Arten" sind beschrieben worden —, welche vorurteilsfrei, ohne das Heer der Ammonoiden unter ein ± künstliches Prinzip zu zwängen, die Arten unter Berücksichtigung der Ontogenie nach morphologischen, zeitlichen und geographischen Momenten unterschiede, sie nach gleichen Gesichtspunkten zu Gattungen verbände, diese zu Familien usw.

Hindernd steht einer natürlichen Systematik und Stammesgeschichte der Ammonoideen entgegen einmal, daß für recht viele Gattungen die Verknüpfung mit älteren Formen noch nicht möglich ist, daß viele Typen ,,unvermittelt" auftreten, und dann, daß sehr zahlreiche Konvergenzerscheinungen das Stammesbild verschleiern.

In der folgenden systematischen Uebersicht (für Details ist zu vergleichen: Zittel, Grundzüge der Paläontologie I, 3. Aufl.) ist es vermieden worden ,,Ordnungen" oder ,,Unterordnungen" zu unterscheiden, da es eben vorläufig unmöglich erscheint, die ,,Familien" in größere, bestimmt zu fassende Stammäste zu rangieren.

Herkunft der Ammonoideen. Nach den zahlreichen Uebereinstimmungen der devonischen Goniatiten mit Nautiloideen unterliegt es keinem Zweifel, daß die Ammonoideen mit jenen früher auftretenden stammesgleich sind. Nach dem bei Nautiloideen bekannten könnte angenommen werden, daß auch die Ahnform der Ammonoideen stabförmig gestreckt gewesen sei. Der stabförmige Goniatit †Bactrites Sandb. und das spiralgerollte, sehr evolute †Mimoceras Hyatt, in dessen Schalenmitte die ersten Kammern geradlinig geordnet sein können, und wo zwischen diesen und dem folgenden umgebogenen Teil der ersten Windung eine Nabellücke vorhanden sein kann, würden den Weg zeigen, wie aus gestreckten Formen die spiralgerollten werden. †Bactrites ähnelt zudem sehr dem silurischen Orthoceratiden †Bactroceras Holm mit randlich liegendem Sipho. Aber †Bactrites ist erst aus dem Mitteldevon bekannt, während schon im Unterdevon eine ganze Reihe von in geschlossener Spirale gewachsenen Goniatiten vorkommen. Denckmann gibt sogar aus dem Obersilur des Kellerwaldes Goniatiten an; nach R. Wedekind (mündliche Mitteilung) handelt es sich dort um †Anarcestes, †Agoniatites und †Mimoceras; aber das obersilurische Alter ist bis jetzt nicht sicherzustellen. Möglicherweise zeigen †Bactrites-Mimoceras nicht den Weg von den Nautiloideen zu den Goniatiten-Ammonoideen, sondern nur einen Weg, auf dem solche Umprägung vor sich ging. Es ist durchaus möglich, daß die Goniatiten auf mehreren Wegen aus Nautiloideen — vielleicht aus schon spiralgerollten, etwa aus †Gyroceras- oder †Trocholites-ähnlichen Formen, und dann auch aus †Orthoceratiden wurden. Dann wären die Goniatiten, die Ammonoideen überhaupt, eine polyphyletische Formenmenge, keine genetische Einheit.

Systematische Uebersicht. Die überwiegende Mehrzahl der älteren paläozoischen Ammonoideen wird als Familie †Goniatitidae zusammengefaßt: Fast immer in geschlossener, ebener Spirale gewachsene Schalen, deren Wohnkammer ½ bis 1½ Umgang messen kann. Die Skulptur besteht meist nur aus Anwachsstreifen, seltener aus einfachen Rippen und Spirallinien. Die Anwachsstreifen setzen gerade oder leicht gebogen bis doppelt vorgebogen über die Flanken und sind meistens auf der Externseite rückwärts, seltener gerade oder vorwärts gebogen. Der Mund-

rand, dessen Verlauf nicht immer dem der weiter zurückliegenden Zuwachslinien entspricht, zeigt meistens einen ventralen (Trichter-) Sinus; nahe der Außenseite kann er lappig vorgezogen bis geohrt sein. Die Anfangskammer ist asellat, meistens latisellat. Die procölen Septen werden von einem randlich, externliegenden Sipho mit meist rückwärts gerichteten kurzen Duten durchbohrt. Die Suturen sind einfach bis wellig, bis zungenförmig gebogen bis geknickt; häufig ist auf den Flanken nur ein Lobus vorhanden, bei den hochmündigen †Beloceraten steigt die Lobenzahl durch Auxiliar- und Adventivloben auf 10 und mehr. Der Externlobus ist bei primitiveren Formen schmal, einfach, bei vorgeschritteneren durch einen Mediansattel geteilt. — (Obersilur?). Unterdevon bis Perm.

Die Goniatitiden sind (nach einer noch unpublizierten Arbeit von R. Wedekind) in zwei größere Sektionen zu ordnen: 1. †Tornoceratina, mit auf den Flanken zweimal vorgebogenen Zuwachslinien und kräftigem ventralem Sinus, 2. †Cheiloceratina mit ± geraden oder einfach vorgebogenen Zuwachslinien und verschieden tiefem ventralem Sinus. In beiden Sektionen ergeben sich aus parallelen Aenderungen der Suturen ± parallele Unterfamilien und Gattungen.

Die Ausgangstypen der †Tornoceratina sind die †Anarcestinae (Unter- und Mitteldevon), niedermündige und weitgenabelte bis hochmündig engnabelige Formen mit langer Wohnkammer, engem einfachen Externlobus und flachem Seitenlobus, der auf der Mitte der Flanken (lateral), nahe dem Nabel (subumbonal) oder so liegt, daß die Nabelnaht ihn schneidet (umbonal) — †Anarcestes Mojs., Unter- und Mitteldevon, (Fig. 22, S. 281), †Agoniatites Meek (Aphyllites Mojs.), Unter- und Mitteldevon, †Pinacites Mojs., Mitteldevon. Durch Ausbildung eines flachen bis spitzigen Seitenlobus zwischen dem Extern- und dem umbonalliegenden Lobus bei engnabelig hochmündigerer Form werden aus †Anarcestinae die †Tornoceratinae: †Tornoceras Hyatt, Unter- und Oberdevon; †Maeneceras Hyatt, Mittel- und Oberdevon, dessen Externsattel durch eine flache Adventiveinsenkung geteilt ist. Ausbildung eines Mediansättelchens im Externlobus ergibt die †Gephyroceratinae, dei denen die Zahl der Suturelemente erhöht werden kann: †Gephyroceras Hyatt, Mittel- und Oberdevon (Fig. 35), †Manticoceras Hyatt, Mitteldevon, †Timanites Holz., Oberdevon, †Probeloceras Cl., Oberdevon. An die Gephyroceratinae schließen sich durch die karbonischen †Nomismoceras und †Dimorphoceras Hyatt (mit gespaltenem Laterallobus) vermutlich die mit einfachen, echt ammonitischen Suturen versehenen †Thalassoceras Gemm. des Perm (mit Externsinus) und †Ussuria Dien., Untertrias (und weiter dann die ammonitischen †Ptychitidae der Trias) an. Vermehrung der Loben bei ± zungenförmiger Ausbildung von Loben und Sätteln führt von †Tornoceratinae zu den †Prolecanitinae, Oberdevon-Karbon (†Pharciceras Hyatt, †Prolecanites Mojs.) und auf der anderen Seite zu den flachscheibenförmig, sehr hochmündig und engnabelig werdenden †Beloceratinae, Unter-Oberdevon, mit zahlreichen Adventiv- und Auxiliarloben, †Beloceras Hyatt. Ein Teil der sogenannten Glyphioceraten des Karbon, †Münsteroceras Hyatt, mit doppelt vorgebogenen Zuwachslinien, mit in den Loben geknickter Sutur und mit einem geteilten Mediansättelchen im Externlobus mag auch den †Tornoceratina angehören.

Vielleicht stehen auch †Bactrites und †Mimoceras mit ganz flachem Seitenlobus in verwandtschaftlicher Beziehung zu den Tornoceratina, speziell zu den †Anarcestinae?

Der zweite Hauptstamm, die †Cheiloceratina, nach Wedekind auch im Unter- und Mitteldevon vorhanden, ist in den den Tornoceratina parallelen †Cheiloceratidae durch das engnabelige †Cheiloceras Frech (mit Tornoceras-ähnlicher Sutur der Flanken und mit ± radialen Schalenleisten-Sternkerneinschnürungen) im Oberdevon vertreten. Durch Modifizierung und Komplizierung der Suturen schließen sich daran die hochmündigen, engnabeligen karbonischen †Aganides Fisch., †Brancoceras Hyatt mit sehr tiefem Seitenlobus und die devonischen †Sporadoceras und †Dimeroceras Hyatt mit 2 ± zugespitzten Seitenloben. Die meist ± kugeligen, involuten †Glyphioceratinae des Karbon und Perm (†Glyphioceras, †Beyrichoceras Hyatt) mit winklig geknickt werdenden Loben und Sätteln scheiden sich wohl im Oberdevon durch †Praeglyphioceras Wed. von den Cheiloceratinae. Sie leiten vermutlich zu den häufig durch Spiral- und Gitterskulptur ohne Ventralsinus gekennzeichneten †Gastrioceras Hyatt (Karbon-Perm) mit einem zungenförmig zugespitzten, und †Paralegoceras Hyatt (Karbon) mit zwei solchen Loben (Parallele zu den Prolecanitinae) hinüber, und wohl ebenso zu den durch starke Radialskulptur und meist flachen Ventralsinus ausgezeichneten †Pericyclus Mojs. (Karbon). Ob die permischen †Agathiceras und †Adrianites Gemm. mit zungenförmigen Loben und Sätteln hier oder an Tornoceratinen sich anreihen, ist noch unentschieden.

Vielleicht eine dritte Goniatitidensektion — den Cheiloceratinen parallel oder aus ihnen hervorgegangen — sind die †Prolobitinae Wed.: Gerade Zuwachslinien der Flanken setzen gerade oder etwas vorgebogen über die Externseite, so daß kein Ventralsinus zustande kommt: †Prolobites Karp. (Oberdevon), dessen bisher beschriebene Formen anomale Wohnkammern besitzen (Wedekind fand aber auch normal gewachsene Formen).

Neben den Goniatitiden tritt im unteren Oderdevon Nordamerikas (†Acanthoclymenia neapolitana Cl.) ganz unvermittelt der dann im höheren Oberdevon äußerst weit verbreitete und wieder schnell erlöschende Typus der asellaten †Clymenidae (Intrasiphonata Zitt.) mit der in mehrere Gattungen zerlegten †Clymenia Mstr. (Fig. 42, S. 287; Fig. 46) auf: meist niedermündige und weitgenabelte Formen goniatitischen Aussehens mit scharfen Zuwachslinien, z. T. mit ± stumpfen Rippen, mit einfach gebogenen bis scharf geknickten Suturen, mit intern liegendem Sipho, dessen Duten rückwärts gerichtet von Septum zu Septum reichen können. Branca konnte bei †Cl. cf. undulata und J. M. Clarke bei †Acanthocl. neapolitana zeigen, daß der Sipho der innersten Windungen extern liegt, also erst später interne Lage annimmt. Frech

sieht die Wurzel der †Clymenien in dem isoliert stehenden Goniatiten †Mimoceras; sie mögen nach ihren Lobendifferenzierungen aus verschiedenen goniatitischen Wurzeln hervorgegangen sein.

Aus den Goniatitidae zweigten im Karbon und Perm zu verschiedenen Malen Typen ab, welche zunächst durch Kerbung der Loben,



Fig. 46. †Oxyclymenia undulata Mstr. (Oberdevon; Fichtelgebirge). Auf einem Teil der letzten Windung sind nach Entfernung der Schale die Lobenlinien sichtbar. Aus v. Stromer.

dann der Loben und Sättel ammonitische Suturen erwarben und bei denen der ventrale Sinus der Anwachslinien ± schnell verloren ging und durch Vorbiegungen ersetzt wurde, Typen, welche sicher auf mehreren Stammlinien zu den die mesozoischen Meere in riesiger Formenfülle bevölkernden „Ammoniten“ wurden.

So gingen im Karbon wohl durch †Triainoceras Hyatt, d. i. aus dem Tornoceratinenstamm die †Noritidae hervor: in der Trias engnabeliger werdende Formen mit zungenförmigen Sätteln und mit Loben, deren äußere zweizackig (†Pronorites Mojs., Karbon, Perm) oder prionidisch-ceratitisch werden können (†Norites Mojs., Trias, †Daraelites Gemm., Perm). Von den Noritidae zweigten die besonders im Perm Siziliens, des Ural, Indiens, von Texas weit verbreiteten †Medlicottiidae (Karbon bis Trias) ab: engnabelige, sehr hochmündige, flache Formen, meist glatt, mit schmaler, oft längsgefurchter, und seitlich gekielter Externseite mit sehr zahlreichen, schlank zungenförmigen, ganzrandigen oder nur einmal seitlich eingeschnittenen Sätteln und gewöhnlich zweispitzigen Loben: †Schuchertites J. P. Sm., Karbon; †Parapronorites, †Propinacoceras, †Sicanites Gemm., Perm; †Medlicottia Waag., †Episageceras Nötl., Perm, Untertrias; †Pseudosageceras Dien., †Sageceras Mojs., Trias (Fig. 36 und 47).



Fig. 47. †Sageceras Waltheri Mojs. (Obertrias; Bukowina). Von vorn gesehen. ½ nat. Gr. Aus v. Stromer.

Ebenfalls auf tornoceratine Goniatiten (?Prolecanitinae?) gehen wohl die im Oberperm beginnenden, dann in der Trias herrschenden und aussterbenden †Ceratitidae zurück. Um die alte Gattung †Ceratites de Haan (Fig. 48). schaart sich eine sehr große Menge von Gattungen mit kurzer Wohnkammer, äußerst verschiedenen Windungsverhältnissen, mit bei jüngeren Formen gröber werdender Radialskulptur und Knotung, deren zahlreicher werdende Loben bei manchen noch ganzrandig sind, meist aber in verschieden



Fig. 48. †Ceratites compressus E. Phil. (Mitteltrias, Muschelkalk; Altenburg). $^{2}/_{3}$ nat. Gr. Aus v. Stromer.

weitem Grade gezähnelt, „ceratitisch“ sind, während die Sättel ganzrandig bleiben oder nur an ihren Seiten kurze Einschnitte zeigen. Vor ihrem Erlöschen produzieren sie in der Obertrias mehrere Nebenformen: †Choristoceras mit beginnender Loslösung von der geschlossenen Spirale, †Cochloceras schneckenförmig, †Rhabdoceras stabförmig werdend.

Den Ceratitidae mögen nahestehen die †Trachyceratidae der Trias mit kurzer Wohnkammer, mit groben ± steif sichelförmigen Rippen, auf denen häufig in Spiralreihen geordnete Knoten stehen, die kurzgeschlitzten ammonitischen Lobenlinien haben auffallende, nach vorn verjüngte Sättel. Ebenso dürfte aus Ceratitiden die Gattung †Acrochordiceras Hyatt, mit groben, von subumbonalen Knoten ausgehenden Rippen abzuleiten sein.

Auf dem Wege über das permische †Thalassoceras (s. o.) gingen wohl aus gephyroceraten Tornoceratinen die †Ptychitidae der Trias hervor (†Ptychites Mojs., †Procarnites Arth., †Metacarnites Dien., †Carnites Mojs., †Gymnites Mojs., †Buddhaites Dien., †Sturia Mojs.), das sind meist (mit Ausnahme

mancher Ptychiten) flach und auch engnabelig werdende Formen, deren Flanken von flachen, steifen Sichelfalten übersetzt werden können, und deren Sättel und Loben meist plump, durch kurze Inzisionen geschlitzt sind. Bei †Gymnites und †Buddhaites sind die Suturen tiefer geschlitzt, die Hilfsloben sind als Suspensivlobus angeordnet. †Sturia, mit dichter Spiralstreifung und fein geschlitzten Suturen kann zweispitzige Seitenloben haben.

Die ganz flach scheibenförmig werdenden, engnabeligen, sehr hochmündigen †Pinacoceratidae der Obertrias (†Placites, †Pinacoceras, [Fig. 19, S. 279, Fig. 39, S. 286] Pompeckjites Mojs.) mit ganz ungemein vielfach zerschlitzten Lobenlinien, bei den hochmündigsten mit vielen Auxiliar- und Adventivloben, sind vermutlich nur ein besonders spezialisierter Seitenzweig der Ptychitiden und können nicht, wie mehrfach versucht wurde, von dem devonischen †Beloceras abgeleitet werden.

Aus †Gastrioceras-Verwandten des Paläozoikum dürften die †Tropitidae der Trias geworden sein: weit bis engnabelige, tonnenförmige, kugelige bis flache Gestalten mit langer, mehr als einen Umgang messender und vielfach anomaler Wohnkammer, mit groben, manchmal unregelmäßig gewellten Rippen; zum Teil Knoten und einen Externkiel tragend: †Tropites, †Halorites, †Iuvavites, †Sirenites u. v. a. bei denen die schlanken, meist wenig tief geschlitzten Sättel nach vorne leicht verschmälert sind.

Wieder aus tornoceratinen Goniatiten mögen (? über †Agathiceras Gemm.) die karbonischen-triadischen glattschaligen †Cyclolobidae abzuleiten sein, bei denen die ± schmalen Sättel fast stets in ein größeres rundes Endblatt auslaufen, unter welchem die Sattelränder eine oder mehrere Kerben tragen; die Loben sind teils triänidisch, teils dikranidisch. Die scheibenförmigen, engnabeligen †Popanoceratinae enthalten in †Popanoceras Hyatt, Fig. 23, S. 281 (Karbon-Trias) Formen, deren Anwachslinien mit externem Sinus noch vollkommen tornoceratinen Typus zeigen; sie gehen mit †Megaphyllites Mojs. bis in die obere Trias. Bei den ± gewölbten †Cyclolobinae, hat †Waagenoceras Gemm. (Perm; Fig. 18, S. 279) Suturen, die in nach vorn konvexem Bogen über die Flanken ziehen; mit ihm resp. mit †Cyclolobus Waag. (Krafftoceras Dien.) mag †Joannites Mojs. (Trias) verwandt sein, dessen fein gezackte Suturelemente mit zweiteiligen Sätteln ebenso bogig angeordnet sind. †Krafftoceras hat wie †Hyattoceras Gemm. (Perm. mit stark anomaler Wohnkammer) wenigstens einen zweiteiligen Externsattel. †Stacheoceras Gemm. (Perm), erwachsen mit radial angeordneten Loben (bei mehreren Arten mit externem Sinus der Zuwachslinien) dürfte die Wurzel der

†Arcestidae aus der alpinen Trias sein, das sind meist involute und glatte Formen mit langer Wohnkammer, deren fein verästelte Sättel und Loben, mit besonders engen Stämmen seitlich parallel, nach vorn resp. hinten winklig begrenzt sind. Bei †Arcestes Suess kommen häufig unregelmäßige Mündungen, anomale Wohnkammern, zum Teil auch „galeat" werdende Formen mit schneidender Externseite vor Ob die meist hier angeschlossene Gattung †Didymites Mojs. mit plumpen Sätteln, zweiteiligem Externsattel hierher gehört, ist ganz unsicher. Dubiös ist auch die Stellung von †Lobites Mojs (Fig. 30, S. 282) (Trias) mit anomaler Wohnkammer und zungenförmigen Sätteln und Loben.

An die †Cyclolobidae mögen auch die triadischen †Cladiscitidae anzuschließen sein, deren enggenabelte Schalen mit meist planparallelen Flanken und flacher Externseite häufig dichte Spiralskulptur tragen und deren Loben und Sättel bei †Cladiscites Mojs. äußerst fein verzweigt gegen hinten resp. vorne ± gerade abgestutzt sind.

Die aus verschiedenen Zweigen der Goniatitiden sich ableitenden Ammonitenfamilien des jüngeren Paläozoikum und der Trias zeigen ein überraschendes Verhalten: sie erlöschen vor Ausgang der Trias, die letzten im Rhät. Nur ein einziger Zweig, die Gattung †Phylloceras Suess s. l. hat, soweit bis heute festzustellen, die Grenzzeit von der Trias zum Jura überschritten.

Die Familie der †Phylloceratidae beginnt mit †Monophyllites Mojs. in der oberen Trias, mit evoluten Formen, deren einblättrig endigende Sättel an Cyclolobiden erinnern, mit denen Verwandtschaft existieren mag. Dadurch daß Seitenäste größer werdend an das Vorderende des Sattels rücken, wird aus †Monophyllites †Phylloceras (Obertrias bis untere Kreide; Fig. 25, S. 281, Fig. 38 S. 286), dessen triadische Formen (†Discophyllites Hyatt.) noch weitgenabelt sind, während die Jura-Kreideformen meist engnabelig, hochmündig werden. Meist sind die Schalen nur durch Zuwachslinien verziert; Rippen treten seltener auf, öfters dagegen Einschnürungen und Labialwülste; die Sätteläste endigen in ± ovalen, großen Blättern. Einige kräftigere gerippte Formen mit gekielter Externseite sind als †Rhacophyllites Zitt. s. str. (Lias) abzutrennen.

Aus †Phylloceras ist die ganze riesige Formenmenge der Jura-Kreideammoniten mit normal triänidisch-ammonitischen, meist reichgeschlitzten, seltener durch Reduktion ± prionisch-ceratitisch gewordenen Lobenlinien und mit meist reich verzierten Schalen hervorgegangen. Steinmann versuchte zwar, eine Anzahl besonderer Stammlinien von triadischen zu jurassisch-kretazischen Formen zu ziehen: Konvergenzformen verband er, ohne den Nachweis von wirklichen Bindegliedern liefern zu können.

Von †Phylloceras spalteten im untersten Lias die †Lytoceratidae ab; †Lytoceras Suess (Unterlias bis Unterkreide; Fig. 16, S. 279, Fig. 40, S. 286) zeigt in †L. articulatum des Unterlias deutlich das Werden aus Formen mit typisch triänidisch-phyllocerater Lobenlinie; einzelne Reihen der niedermündigen ganz evoluten Formen mit häufig fast kreisrundem Windungsquerschnitt erwerben dann sehr schnell die charakteristischen zweiästigen Loben und Sättel, die meist in der Gesamtzahl von nur 6 vorhanden sind. In der Unterkreide spalten eine Anzahl von „Nebenformen" ab: †Macroscaphites Meek mit hakenförmiger Wohnkammer, †Hamites Park., †Hamulina d'Orb., †Ptychoceras d'Orb., gestreckt hakenförmig, †Baculites Lam. (bis in die Oberkreide reichend) mit ganz wenigen spiralen

Anfangswindungen, dann stabförmig, †Turrilites Lam., Fig. 20, S. 280, (mit †Helicoceras d'Orb. und †Bostrychoceras Hyatt) schneckenförmig gewunden, †Nipponides Yabe, anfangs links, dann rechts gewunden.

Aus †Phylloceras ist auch der große Stamm der liasischen †Aegoceratidae geworden. Ueber †Euphyllites Wähn. führt im untersten Lias der Weg zu dem zum Teil nur schwach skulptierten, weitgenabelten †Psiloceras Hyatt, Fig. 49,

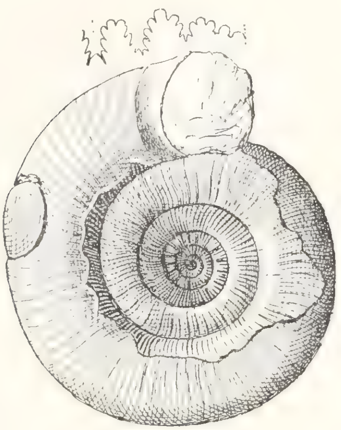


Fig. 49. †Psiloceras planorbis Sow. sp. Zum Teil beschalter Steinkern mit Anaptychus (S. 284) in der Wohnkammer; oben Lobenlinie (unterster Lias; Bebenhausen, Württemberg). Aus Zittel.

dessen alpine Formen noch vollkommen phylloceraten Lobentyp zeigen. Durch Variation der Lobenlinien, der Skulpturen und Wachstumsverhältnisse werden aus †Psiloceras einmal die unterliasischen †Schlotheimia Bayle, die „Angulaten" — normal mit ventraler Rinne, die die winklig aufeinanderzulaufenden Rippen unterbricht, dann die meist grob skulptierten, weitgenabelten †Aegoceras Waagen und die †Polymorphinae, aus denen die gekielten †Hammatoceratinae des Mittellias-Dogger hervorgehen. Durch Kielbildung wird aus †Psiloceras vielleicht auf mehreren Wegen im Unterlias die formenreiche Gattung †Arietites Waagen, Fig. 50, aus welcher die ± schlank und oxygastrisch werdenden †Amaltheidae (†Oxynoticeras Hyatt, †Amaltheus Montf., — Fig. 26, S. 281 — letzterer meist mit „Zopfkiel") des Unter- und Mittellias sich entwickeln.

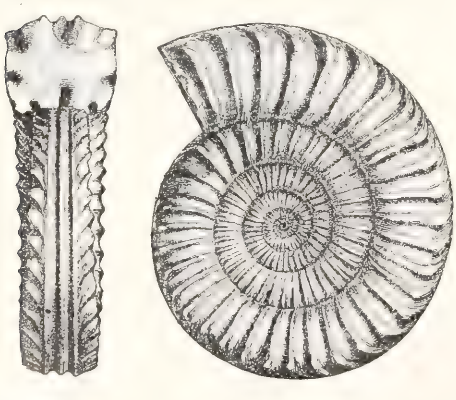


Fig. 50. †Arietites bisulcatus Brug. sp. Von vorn und von der Seite (unterer Lias; Côte d'or). Aus Zittel.

Aus †Arietites sind die meist flachen, mit Sichelrippen verzierten und extern gekielten oder scharf oxygastrischen †Harpoceratidae (†Harpoceras Waag., Fig. 51, mit zahlreichen Untergattungen, Mittellias bis Untermalm) abzuleiten, an welche sich im Dogger und Malm die †Oppelinae anschließen: Formen mit vielfach kräftiger Sichelskulptur, zum Teil mit marginalen Knoten, bei denen ein gezähnelter oder auch in Knoten aufgelöster Kiel auftreten kann; manche der Formen sind geohrt, produzieren anomale Wohn-

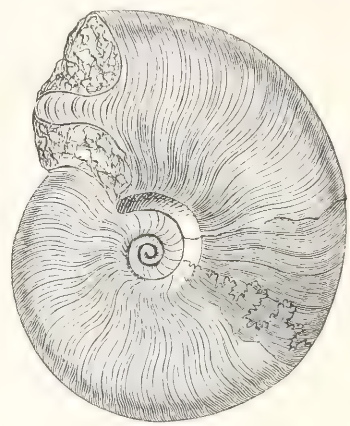


Fig. 51. †Harpoceras (Leioceras) opalinum Rein. sp. (Unterdogger; Teufelsloch b. Boll, Württemberg). Aus Zittel.

kammern (als †Oecotraustes Waag., †Creniceras und †Horioceras M.-Ch. grundlos von der neuestens in viele Untergattungen zerlegten †Oppelia Waag. abgetrennt). Glatt werdende, ungekielte Formen mit flachen, parallelen Flanken, den Oppelien äußerst nahe stehend, nannte Zittel †Haploceras (Malm, Unterkreide). Mit diesen sind wohl die kretazischen †Desmoceratidae verwandt, in deren fein verästelter Lobenlinie die regelmäßige Zweiteilung der Sättel auffällt; in †Pachydiscus der Oberkreide produzierten sie die größten Riesen unter den Ammoniten.

Auf die †Aegoceratidae sind die vom Mittellias in die Unterkreide zu verfolgenden †Stephanoceratidae zurückzuführen. Kräftige, meist gespaltene und an der Spaltungsstelle häufig mit einem Knoten besetzte Rippen verzieren die Schale, deren Lobenlinien stark zerschlitzt meist einen großen Externsattel und die Hilfselemente oft zu einem Suspensivlobus angeordnet zeigen. Sie beginnen im Mittellias mit den meist strickförmig gewundenen, weitnabeligen †Coeloceras Hyatt, deren Nachkommen, wie

†Dactylioceras Hyatt, †Stephanoceras Waag. (Fig. 17, S. 279) und die ungeheuer artenreiche Gattung †Perisphinctes Waag. (Fig. 27 S. 281) ± niedermündige Windungen behalten. Andere werden hochmündiger, dick gebläht: †Macrocephalites Sutn. (besonders im Oberdogger, Fig. 52), aus dem zum Teil tonnenförmig werdende (†Cadoceras Fisch.) oder außen zugeschärfte (†Quenstedtoceras

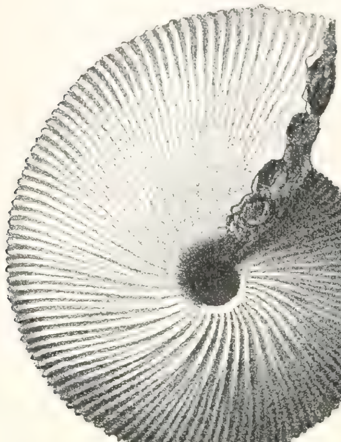


Fig. 52. †Macrocephalites compressus Quenst. sp. (Oberdogger; Ehningen, Württemberg). Aus Zittel.

Hyatt) und gekielte (†Cardioceras Neum. u. Uhl.) Gattungen entstehen. Engnabelig, kugelig mit anomaler Wohnkammer wird †Sphaeroceras Bayle (Dogger) und †Oecoptychius Neum., dessen Wohnkammer scharf geknickt, bei manchen mit Ohren und Kapuze versehen ist. Oft sehr dick werdend, weit bis eng genabelt, mit meist groben, ein- oder mehrmal gespaltenen Rippen ist †Olcostephanus Neum. (Malm und Unterkreide). †Reineckeia Bayle mit Ventralrinne (Callovien) und viele andere gehören hierher.

Aus †Perisphincten wurden im Oberdogger die †Aspidoceratidae (Dogger, Malm), welche in †Peltoceras Waag., †Aspidoceras Zitt., †Waagenia Zitt. zu den Rippen eine oder zwei Reihen von Knoten erwarben, deren äußere bei involuter werdenden Formen in die Nähe des Nabels gedrängt wird.

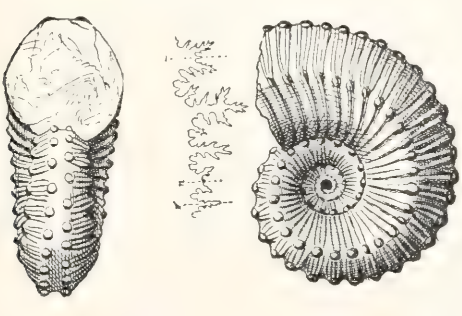


Fig. 53. †Cosmoceras ornatum Schloth. sp. (Oberdogger; Gammelshausen, Württemberg). Von vorn, von der Seite. Lobenlinie. Aus Zittel.

Von den †Stephanoceratiden zweigen im Dogger die reich verzierten, gerippten und geknoteten †Cosmoceratidae ab (mit †Parkinsonia Bayle, †Cosmoceras Waag., Fig. 53, und der in offener Spirale gewachsenen „Nebenform" †Spiroceras Qu.,). Im Malm werden aus ihnen (? mehrfach aus Perisphincten) die †Hoplitidae mit den †Acanthoceratidae, welche besonders in der Unterkreide mit zahlreichen, stark skulpturierten Formen blühen, und aus denen in der Kreide mehrere abnorm gewachsene Typen hervorgehen: †Crioceras, †Ancyloceras d'Orb., †Scaphites Park (Fig. 21, S. 280).

Aus †Hoplitiden der Unterkreide sind dann eine Menge von Gattungen abzuleiten, welche den †Amaltheen des Lias und auch †Harpoceratiden ± ähnlich werden, wie †Placenticeras Meek, die außen meist gekielten †Schlönbachia Neum. und die †Prionotropidae, ferner wohl

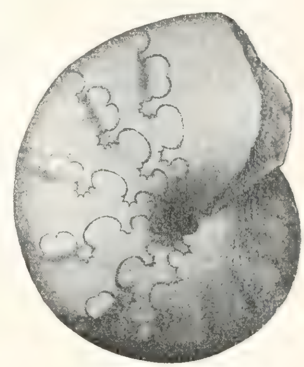


Fig. 54. †Tissotia Fourneli Bayle (oberste Kreide; Algier) mit pseudoceratitischer Lobenlinie. Aus v. Stromer.

auch die „Kreideceratiten" — †Engenoceratidae, †Tissotiidae (Fig. 54), †Pulchelliidae und viele andere —, deren Suturen durch ± ganzrandige Sättel und prionidisch, pseudoceratitisch werdende Loben denen der triadischen †Ceratitidae öfters auffallend ähnlich werden.

Die Geschichte der †Ammonoideen zeigt bei dem ersten sichergestellten Auftreten dieser Cephalopoden im Unterdevon bereits die Spaltung in mindestens zwei größere Aeste der †Goniatitiden. Schnell immer neue Typen produzierend, blühen die Goniatiten im Devon mächtig auf, und im Oberdevon überrascht die explosive Entwickelung und das plötzliche Erlöschen der †Clymeniden. Im jüngeren Paläozoikum differenzieren sich auf verschiedenen Stammlinien aus Goniatiten Typen mit ammonitischen Suturen, die dann in den Meeren der Trias besonders der alpin-mediterran-pazifischen Regionen mit den †Ceratitiden, †Trachyceratiden, †Tropitiden, †Arcestiden, †Ptychitiden, †Pinacoceratiden in

ungeheurer Formenfülle verbreitet sind. Da — im Rhät, in der obersten Trias — das rätselhafte Erlöschen aller Aeste bis auf ein einziges Reis: †Phylloceras. Dieser eine Typ rettet den Stamm, der in vielfältig zerteilten Aesten in der Jura-Kreide wieder üppigst aufblüht. Das Schicksal der Triaszeit wiederholt sich: Ast um Ast stirbt ab, und in der jüngsten Oberkreide erlöschen die letzten Ausläufer des Stammes, nachdem vorher eine Anzahl degenerierter Nebenformen und solche mit regressiver Entwickelung der Suturen abgespalten worden waren. Kein Ammonit hat die Grenze von Kreide zu Tertiär überschritten. Die auf E. Suess zurückzuführenden Versuche Steinmanns, die lebende Dibranchiatengattung Argonauta als Nachkommen der Ammonoideen zu stempeln, entbehren überzeugender Beweise: die Ammonoideen sind ausgestorben.

ι) Geologische Verbreitung und Bedeutung. In ganz hervorragendem Maße sind die Ammonoideen der Geologie dienstbar geworden: als Leitfossilien zur Charakterisierung sowohl größerer geologischer Zeitabschnitte vom Unterdevon bis zur Oberkreide († Goniatitidae im Devon-Karbon, † Clymeniidae im Oberdevon, † Ceratitidae der Trias usw.) als auch zur Abgrenzung kürzester geologischer Zeiteinheiten, der sogenannten „Zonen", d. h. weniger umfangreicher Schichtkomplexe, welche der vertikalen, zeitlichen Verbreitung einer oder weniger Arten mit ihren Varietäten und ihren Begleitarten entsprechen (z. B. Zone der † Agoniatites fidelis, der † Clymenia annulata im Devon, des † Ceratites semipartitus im Muschelkalk, des † Psiloceras planorbis, † Amaltheus margaritatus, † Macrocephalites macrocephalus, † Peltoceras bimammatum u. a. m. im Jura), ferner der „Hemerae" (Buckman), lokal unterscheidbarer Unterzonen, deren jede der Dauer nur einer engstbegrenzten Art entspricht. Die Eignung als Leitfossilien beruht zunächst auf der kurzen Lebensdauer (und schnellen Abänderungsfähigkeit) der Ammonitenarten, aber auch der Gattungen, deren meiste nicht durch mehrere größere Abteilungen eines geologischen Systems zu verfolgen sind.

Nachdem William Smith 1816—19 als erster im Jura Englands die Ammoniten mit als Leitfossilien zur Unterscheidung einzelner Horizonte zu verwenden wußte, gliederte Quenstedt den schwäbischen Jura hauptsächlich nach charakteristischen Ammonitenarten und Oppel erkannte dann im Jura Frankreichs und Englands seine — über 30 — „Zonen" des schwäbischen Jura nach den Ammoniten wieder. Waagen, Gottsche und andere glaubten die schwäbischen Zonenammoniten über weite Gebiete der Erde verfolgen zu können. Dann wäre also den Ammonitenarten bei geringer zeitlicher ganz auffallend große räumliche Verbreitung eigen? Die Ammoniten im Jura Schwabens und Westeuropas zeigen eine durchaus diskontinuierliche Entwickelung. Die bestimmenden Arten der einzelnen Zonen sind hier nicht autochthon, sie treten plötzlich, „unvermittelt" (Neumayr) auf als Einwanderer meist aus alpinmediterranen, seltener (und später) aus russisch-arktischen Meeren. Immer neue Einwanderer erscheinen und treten an die Stelle der früheren, die je nur für kurze Zeit als Kolonisten in den Meeren des westeuropäischen Jura existierten. Das Verhalten der Juraammoniten in Westeuropa läßt wenigstens in vielen Fällen sehr energisches Reagieren auf auch nur geringfügige Aenderungen der Fazies, d. h. der physikalisch-chemischen Verhältnisse der Umwelt, in den epikontinentalen Flachmeeren Westeuropas, erkennen. Und bei dieser großen Empfindlichkeit der Ammoniten eines Gebietes — zum Teil weltweite Verbreitung leitender Arten? Diese müßten ja dann recht unempfindlich gewesen sein gegenüber den auf weiten Verbreitungswegen passierten Gebieten von sicherlich recht sehr verschiedenen bionomischen Verhältnissen. In Wirklichkeit zeigen selbst schon wenig weit voneinander entfernte Gebiete, selbst ähnlicher Fazies, Unterschiede in den Ammoniten: Lokalrassen und selbständig differenzierte Arten. Das ist schon an den Goniatiten- und Clymenienfaunen des Devon zu erkennen, wie bei allen mesozoischen Faunen; Arten von wirklich größerer Verbreitung — ohne merkbarere Anzeichen von Abänderungen — sind größte Seltenheiten. Regionen analoger bionomischer Verhältnisse zeigen dabei vielfach parallele Zusammensetzung und Entwickelung der Ammonoideenfaunen, ohne daß absolute Gleichheit der Arten vorhanden wäre: z.B. Schwaben und Libanon-Molukken; Berner Jura und Abessynien.

Unsere Unbekanntschaft mit der Organisation der Ammonitentiere macht die Erscheinung der weiten Verbreitung einzelner Gattungen (†Clymenia, †Medlicottia, †Macrocephalites, †Scaphites u. a. m.) und einzelner ausnahmsweise weit verbreiteter Arten (†Cardioceras tenuicostatum im Unteroxford von Moskau, Littauen, Norddeutschland, der Schweiz) zu einer schwer erklärbaren. J. Walther glaubte die Lösung — für das ganze Leitfossilproblem der Ammonoideen — in der Annahme gefunden zu haben, daß die Ammonitenschalen nach dem Verwesen der Tiere mit Hilfe der Luftkammern planktonisch (wie tote Schalen von Nautilus und Spirula) verfrachtet seien, bis sie — an ihren Luftkammern verletzt — zu Boden gesunken und fossilisiert worden wären. Das läßt sich für so ganz isolierte Vorkommnisse wie des einzig gebliebenen Exemplares von † Lytoceras album aus dem Malm Schwa-

bens annehmen; das ist recht wahrscheinlich für Schalen, die in großen Mengen zusammen vorkommen und alle mehr oder weniger verletzt sind („Ammonitenbreccie“ im Oberlias von Boll in Württemberg, in Knollen der Oxfordgeschiebe von Ostpreußen). Das wäre auch möglich für die Aptychenschiefer des oberen alpinen Jura, wo Aptychen, Deckel, zu vielen Tausenden, Ammonitenschalen ungemein selten gefunden werden; hier könnten bei langsamer Sedimentbildung die leeren, toten Schalen emporgestiegen, weggeschwemmt sein, während die Aptychen zu Boden sanken (falls nicht die Aragonitschalen schneller aufgelöst wurden als die Kalkspat(?)-Deckel). Walthers Anschauung kann nicht allgemeine Geltung haben: die Verbreitung der Arten müßte dann eine viel universellere sein als sie wirklich ist. Die Verbreitung der Ammonoiden spielte sich möglichsterweise in der Zeit des Larvenstadiums der Individuen ab, die an verschiedenen Entwickelungsstätten zu Lokalrassen und Arten werden konnten.

Weiter lassen sich die Ammonoideen zur Konstruktion von Meeresverbindungen und zur Abgrenzung einzelner Meeresgebiete der Vorzeit verwenden. Einzelne Arten von †Ptychites, †Arniotites, †Cardioceras, †Olcostephanus zeigen Wanderwege, bestimmte Meeresverbindungen der mesozoischen Zeiten an. †Ceratites nodosus mit seinen Verwandten ist charakteristisch für das Binnenmeer des jüngeren germanischen Muschelkalkes. Im Jura konnte Neumayr nach dem Auftreten bestimmter Ammonitengattungen in Europa Meeresprovinzen unterscheiden: eine alpin-mediterrane mit reicher Entwickelung von †Phylloceras, †Lytoceras. †Haploceras, †Simoceras, eine mitteleuropäische, in der diese Gattungen seltener oder in ganz auffallend diskontinuierlicher Entwickelung vorhanden sind, und eine russisch-arktische Provinz mit besonderem Reichtum an †Cardioceras, „virgatiten“ †Perisphinctes u. a. m. Klimadifferenzierungen, einen tropischen, gemäßigten und borealen Gürtel glaubte Neumayr zum Teil mit Hilfe der Ammoniten konstruieren zu können. Heute wissen wir, daß es sich hier um lediglich geographisch differenzierte Meeresgebiete handelt, in denen verschiedene Besiedelungswege und Faziesunterschiede häufig ausschlaggebend für die Zusammensetzung der Ammonoideenfaunen waren.

Nur in geringstem Maße lassen sich die Ammonoideen zur bathymetrischen Deutung von Faziesdifferenzierungen verwenden. Sie bevorzugen kalkige, mergelige Ablagerungen, sie werden in manchen tonigen Schichten (hier öfters in kleinwüchsigen Formen) in riesigen Mengen gefunden; seltener sind sie in rein sandigen Ablagerungen. Daraus ließe sich — falls die Schalen immer dort fossilisiert wurden, wo die Ammonitentiere lebten, der Schluß ziehen, daß sie küstennächste Gebiete mit reichlichem grobem, terrigenem Detritus im allgemeinen mieden. Die gebankten, cephalopodenreichen Kalke im Devon und im Mesozoikum — „Cephalopodenfazies“ — sah man mit Vorliebe als Tiefseebildungen an, z. B. die roten Kalke im Lias von Adneth und ähnliche Bildungen, die roten Goniatitenkalke im Devon u. a. m. Das mag in manchen Fällen — wenn mit den Ammoniten nur wenige Reste typisch benthonischer Faunenelemente vorkommen — zutreffen, und manche der Ammoniten mögen vorwiegend, wie †Phylloceras und †Lytoceras, Bewohner größerer Tiefen und dann stenotherm gewesen sein (Haug, Pompeckj). Vorsichtiger wäre aber hier die Deutung: die Bewohner der Cephalopodenkalke bevorzugten Meeresgebiete, deren Sedimentation nur in geringerem Maße abhängig war von (gröberem und) reichlicherem, terrigenem Detritus. In manchen Riffkalken (Spongienriffe im Malm Süddeutschlands, tithonische Riffe der Karpathen) und in Krinoideenkalken („Hierlatzfazies“ des alpinen Lias) werden Ammonoideen häufig gefunden, besonders oft in kleinwüchsigen Individuen: solche Stellen mögen trotz stärker bewegten Wassers um der reichlicheren Beutemöglichkeit willen (vielleicht auch wegen der reichlichen Schlupfwinkel an Riffen) besonders gern besucht worden sein. — Die ungemein schwierige Frage nach der Abhängigkeit der Ammonoideen von bestimmten bionomischen Verhältnissen harrt noch der entscheidenden Lösung.

4. Unterklasse: Dibranchiata, Owen. Den in der Jetztzeit durch 2 Kiemen charakterisierten Dibranchiata, von welchen nur das Argonautaweibchen eine äußere lose, von 2 rückenständigen Armen gehaltene Schale besitzt, werden sehr verschiedenartige fossile, ihrem Bau nach innere Schalenbildungen kalkiger bis chitinöser Art zugezählt, die morphologische Beziehungen zu den innerlichen Schalen lebender Dibranchiaten erkennen lassen. Mehrfach sind außerdem besonders in jurassischen Gesteinen chitinöse Haken verschiedener Form und Größe gefunden (†Onychites Quenst.), welche ebenso wie verkalkte Kiefer (†Hadrocheilus, †Rhynchoteuthis, †Scaptorhynchus) dibranchiaten Tintenfischen der Vorzeit angehörten.

Das seit der Trias bekannte, fossile Material läßt die Gruppierung in 5 „Ordnungen“: †Belemnoidea, Spiruloidea, Sepioidea, †Chondrophorida und Oktopoda zu.

4a) Ordnung: †Belemnoidea.

Das innere kalkige Stützskelett (Fig. 55) besteht aus einer geraden, meist brevikonen, durch procöle, uhrglasförmige Perlmuttersepten gekammerten Schale, dem Phragmokon, welcher mit einer kleinen kugeligen Anfangskammer, ähnlich der des asellaten

Ammonoideen †Mimoceras, beginnt, und dessen meist bis nahe an den Vorderrand reichende Kammern von einem randständigen, meistens ventralliegenden, zwischen den Septen ± erweiterten Sipho durchzogen sind. Die Wand des Kegels, die Konothek, ist aus dünnen Kalklagen gebaut, deren äußerste, die Epicuticula, dorsal in ein langes, schuhlöffelförmiges Blatt — gewöhnlich wird nur dieses als Proostrakum be-

Der Phragmokon steckt in der kegelförmigen Alveole eines massiven kalkigen, reichlich mit organischer Substanz durchsetzten Rostrum, dessen Gestalt schlank konisch, zigarrenförmig, plump zylindrisch, keulenförmig, lateral oder auch dorsoventral abgeflacht, nach hinten ± zugespitzt, nach vorn — in der Alveolarregion meist erweitert ist. Das Rostrum ist aus meist dünnen, konzentrischen, ± dutenförmigen Lagen

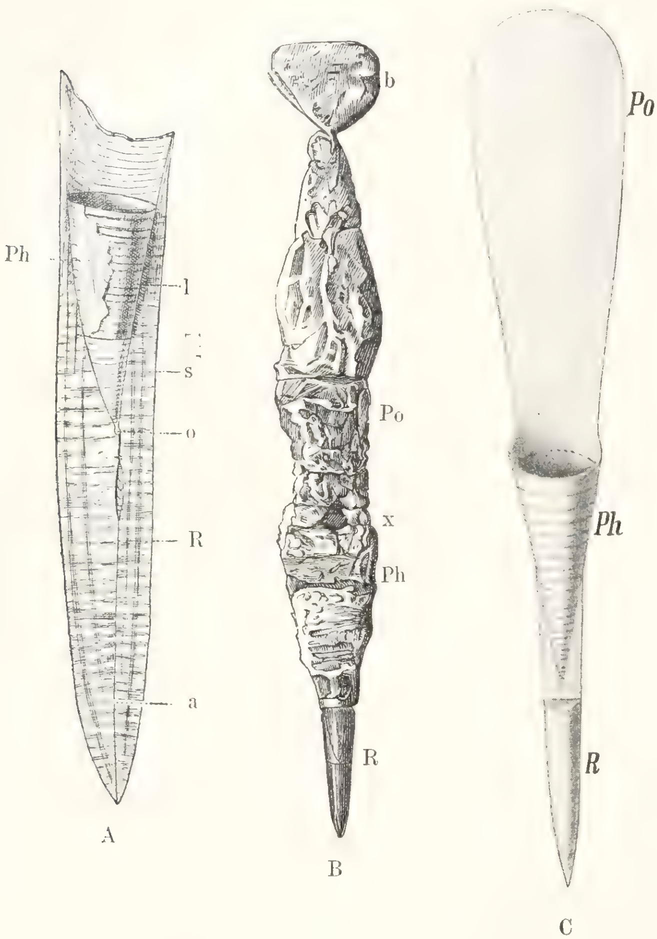


Fig. 55. A Sagittalschnitt durch ein Belemnitenrostrum R, in dessen Alveole der Phragmokon Ph die Kammerung l und zum Teil die Skulptur der Konothek zeigt; im hinteren durchschnittenen Teil des Phragmokon ist die Anfangskammer o und der Sipho s sichtbar. a Apikallinie. B †Belemnites Brugieri Mill. (Unterlias; Charmouth, England). Reste eines ganzen Tieres. R Rostrum, Ph Phragmokon, x Tintenbeutel, Po Proostrakum, b Arme. $^1/_3$ nat. Gr. Nach Huxley. C Rostrum, Phragmokon und Proostrakum eines Belemniten; restauriert. Aus Zittel.

zeichnet — ausgezogen sein kann. Die Kegelwand ist außen mit feinen Zuwachslinien verziert, welche ventral und auf den Flanken quer laufen, dorsal und auf dem Proostrakum nach vorn gebogen das durch feine, von der Kegelspitze nach vorn divergierende „Asymptotenlinien“ begrenzte „Hyperbolarfeld“ überziehen. Kräftigere Längsstreifung des Phragmokon ist seltener; Crick sah auf einem Proostrakum von einer schwachen Mittelrippe feinste, nach vorn außen laufende Linien.

von Kalkprismen gebaut, welche ± senkrecht zu der vom Anfang des Phragmokons zur Spitze des Rostrums ziehenden und der Ventralseite häufig stark genäherten „Apikallinie“ gestellt sind. Die glatte, seltener leicht granulierte Oberfläche des Rostrums kann von ± flachen Furchen überzogen sein; häufig strahlen kurze Furchen vom Hinterende aus, öfters ist eine längere Ventralfurche deutlicher ausgeprägt. Flache Seitenfurchen, meist verdoppelt, können vom Vorderende zur Spitze ziehen, die

„Dorsolateralfurchen", von denen vielverzweigte Eindrücke (†Belemnitella, †Actinocamax) ausgehen können: Gefäßeindrücke, welche das Rostrum als innerliche Schalenbildung beweisen. Im Bereich der Alveole kann auf der Ventralseite (selten auch auf der Dorsalen) ein Schlitz vorhanden sein. Die Anfangsteile eines Belemnitenrostrums zeigen häufig eine von der definitiven recht sehr abweichende Form, wie das bei dem oberliasischen †Bel. acuarius und dem fast nadelförmigen „Embryonalrostrum" (Stolley) vieler Kreidebelemniten besonders ausgeprägt ist.

Meist findet man nur isolierte Rostra („Donnerkeile, Teufelsfinger, Katzensteine") mit leeren Alveolen, die durch Verwitterung der Innenwand häufig erweitert und vertieft sein können, und deren Rand gewöhnlich zerbrochen ist. Bei manchen (†Actinocamax) ist der Alveolarrand immer weit zurück zerstört, er war hier vielleicht weniger fest verkalkt. Rostra mit Phragmokonen, isolierte Phragmokone sind Raritäten.

Wenige Funde aus dem Lias und Oxford Englands und aus den lithographischen Schiefern Bayerns unterrichten über den Weichkörper. Der schlanke Rumpf schließt in seiner Hinterregion das Rostrum mit dem Phragmokon ein, davor — ventral unter dem Proostrakum — liegen die Viscera; ein Tintenbeutel ist vorhanden. Der rundliche abgeschnürte Kopf trägt vorn 3 (bei †Acanthoteuthis 4) mit paarigen Häkchenreihen besetzte, ungleich lange Armpaare; ob ein 5. resp. 4. und 5. Armpaar ohne Haken vorhanden war, ist ungewiß.

Die Größe der Belemnoideentiere war sehr verschieden; die meisten Rostra sind klein, sie überschreiten die Länge von 20 cm selten; vereinzelte Arten waren großwüchsig, manche Rostra von †Bel. giganteus lassen auf Tiere von 2 und mehr m Länge schließen.

Meist werden die Belemnoideen, deren Rostra ganz ungemein häufig in marinen Tonen (Quenstedts „Belemnitenschlachtfelder"), dann auch in Mergeln und Kalken gefunden werden, als pelagische Schwimmer aufgefaßt. Jaekel meinte dagegen, sie hätten mit ihren Rostren in den schlammigen Meeresgrund verankert, also sessil benthonisch, gelebt. Das ist bei der ausgesprochenen Bilateralsymmetrie der Tiere nicht wahrscheinlich. Sie werden in der Hauptsache wohl Schwimmtiere gewesen sein; das Rostrum mag ihnen gewissermaßen als Wasserteiler gedient haben. Manche mögen sich vorzugsweise kriechend bewegt haben: dafür sprechen Kriechspuren von †Acanthoteuthis im lithographischen Schiefer und die ganz gleichmäßig abgewetzten Rostra einer neuen Belemnitenart aus der Unterkreide der Arktis; bei letzteren muß das Ende des Rostrums wie der Dorn bei alten Sepien aus dem Mantel hervorgeragt haben.

Systematische Uebersicht. In der Mittel- und Obertrias alpin-mediterran-pazifischer Gebiete treten die ersten Belemnoideen auf, die †Aulacoceratidae mit langem, schlankem Phragmokon (ohne lang ausgezogenes Proostrakum), der mit kräftiger Quer- und Längsskulptur verziert sein kann; das meist aus konzentrischen Kalk-

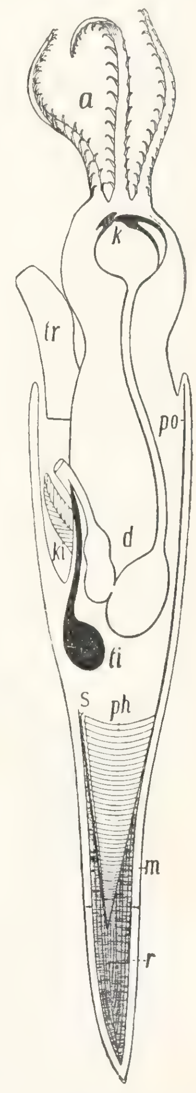


Fig. 56. Rekonstruktion eines †Belemniten. Längsschnitt. Die Weichteile sind nach dem Typ der rezenten Dibranchiaten, die Arme nach †Acanthoteuthis ergänzt. a Arme, d Darmtraktus, k Kiefer, ki Kiemen, m Mantel, ph Kammerung des Phragmokon, po Proostrakum, r Rostrum, s Sipho, ti Tintenbeutel, tr Trichter. Nach v. Stromer.

lagen ohne Prismenstruktur aufgebaute Rostrum umgibt gewöhnlich nur den hintersten Teil des Phragmokons. Die Septen der weiten Kammern sind an der Siphonaldurchbohrung etwas vorgestülpt. Der Sipho liegt bei †Aulacoceras Mojs. dorsal, sonst ventral. †Calliconites Gemm (Obertrias, Sizilien) hat im Phragmokon vor wenigen Kammern eine lange „Wohnkam-

mer"; bei den übrigen Gattungen reicht die Kammerung bis nahe an den Vorderrand. Nach der Skulptur der Rostra und Phragmokone lassen sich mehrere Typen unterscheiden: grobe Längsrippen bedecken das Rostrum von †Aulacoceras; die Rostra von †Dictyoconites Mojs. sind glatt mit groben Dorsolateralfurchen und feinen Gefäßeindrücken, während die Phragmokone gröber gegittert bis glatt sind. †Asteroconites Tell. hat das Rostrum aus radialen Lamellen aufgebaut, die auf der Außenseite hervorragen. Bei †Atractites Gümb. (Mitteltrias bis Lias) sind die Rostra ganz glatt, manchmal seitlich zusammengedrückt.

Nach der an † Orthoceratiden gemahnenden Form der Phragmokone leiten Hyatt, Steinmann, Ruedemann die †Aulacoceratiden von jenen gerade gestreckten Nautiloideen ab, deren Schale vom Mantel umwachsen zum Phragmokon wurde, auf welchen dann als Neubildung die Kalkmasse des Rostrums aufgelagert wurde. Das Vorkommen der †Aulacoceratidae in den alpin-mediterran-pazifischen Gebieten der Trias stützt solche Annahme: die letzten triadischen †Orthoceren kommen in den gleichen Regionen vor.

Aus den Aulacoceratiden sind dann — nach Munier-Chalmas und Steinmann auf verschiedenen Stammlinien — die †Belemnitidae geworden, deren enggekammerter, meist kurz konischer Phragmokon ganz (immer?) von dem Alveolarteil des Rostrums umgeben ist, und welche durch den Besitz eines lang ausgezogenen Proostrakum ausgezeichnet sind. Vom untersten Lias bis in die jüngste Kreide ist die Gattung †Belemnites List. (mit †Acanthoteuthis Wagn.) zu verfolgen mit vielen, nach der ungemein variierten Form der Rostra unterschiedenen Untergattungen († Megateuthis, † Belemnopsis, † Hibolites, † Neohibolites, † Duvalia, † Belemnitella, † Actinocamax u. a. m.). Neben den † Ammoniten sind † Belemniten die hervorstechend wichtigsten Charakterfossilien der Jura- und Kreideablagerungen, für deren einzelne Stufen manche Arten bedeutsame Leitfossilien sind. Auch für paläogeographische Konstruktionen besitzen manche Belemniten Wichtigkeit: es sei an die Beschränkung von †Belemnitella und †Actinocamax wesentlich auf gemäßigte Breiten in der jüngsten Kreidezeit hingewiesen. Abkömmlinge von † Belemnites finden wir noch im Alttertiär: Hier sind †Bayanoteuthis und †Vasseuria M.-Ch. durch sehr schlanke Rostra mit langen Alveolen auffallend, während †Beloptera Blv. und †Belopterina M.-Ch. kurze Rostra (erstere mit Seitenflügeln) haben, deren Hinterende konisch gehöhlt ist. †Xiphoteuthis (Unterlias, England), deren Proostrakum die fünffache Länge des Rostrums besitzt, mag eine frühe Abzweigung aus den Belemniten (oder aus dem Aulacoceratiden †Atractites) sein.

In der oberen Trias der Alpen (Raibler Schichten) stellt sich in †Phragmoteuthis Mojs. ein Typ ein, dessen kurzer gekammerter Phragmokon, in ein langes, von 2 breiten Seitenfeldern flankiertes Proostrakum auslaufend, von einer nur dünnen Deckschicht überzogen ist; mit Häkchen besetzte Arme und ein Tintenbeutel sind nachgewiesen. Wenn †Phragmoteuthis von den †Aulacoceratiden abzuleiten wäre, so wäre in ihr die Erwerbung eines besonders großen Proostrakum und die frühe Reduktion des Rostrum ausgedrückt; möglicherweise steht dieser Typ aber auch beziehungslos neben den Aulacoceraten. Durch Reduktion des Rostrums zu einem nur dünnen, faserig struierten Ueberzug des Phragmokons (und durch Verlust des Proostrakum) ist aus Belemniten †Belemnoteuthis Pearce (Callovien, England und Württemberg) mit 5 Armpaaren abzuleiten (von Zittel mit † Phragmoteuthis zur Familie †Belemnoteuthidae vereinigt). Eine ähnliche Reduktion des Rostrum zeigen †Diploconus Zitt. (Tithon), wo der Phragmokon nur von wenigen Kalkduten (ohne Prismenstruktur) überdeckt ist, und †Conoteuthis d'Orb. (Unterkreide).

Durch Umgestaltung des Phragmokon, Proostrakum und des Rostrum bei ± weitgehender Reduktion sind auch die übrigen innerlichen Dibranchiatenschalen aus denen der Belemnitiden ableitbar.

4b) Ordnung: Spiruloidea (Myopsida e. p.).

Die im Oligozän Norddeutschlands und im Miozän Italiens gefundene †Spirulirostra d'Orb. Fig. 57 vermittelt morphologisch und



Fig. 57. †Spirulirostra Bellardii d'Orb. Sagittalschnitt, zum Teil ergänzt. ph Phragmokon mit Sipho s, r Rostrum (Miozän, Turin). Aus v. Stromer.

zeitlich zwischen † Belemniten und der heute lebenden Spirula Lam. † Spirulirostra hat einen schlanken, gekammerten, anfangs gebogenen, dann gerade gestreckten Phragmokon mit ventralliegendem Sipho; um-

geben ist der Anfang des Phragmokon von einem kurzen, massiven, dornförmigen Rostrum, das sich dorsal über den Phragmokon fortsetzt und in seinem rückwärtigen Teil einen belemnitenartigen Bau zeigt. Bei Spirula (Miozän bis jetzt) ist der in loser Spirale gewundene Phragmokon auf seiner Außenseite von einer gekörnelten Kalkschicht (Appellöfs „äußere Platte") überzogen, die den letzten Rest des reduzierten Rostrum darstellt.

In der Reihe Belemnites-Spirulirostra-Spirula ist in der Umformung des Phragmokon vom geraden Kegel bis zur Spirale eine Parallele zu den Nautiloideenformen Orthoceratidae-Gyroceras zu erkennen.

4c) Ordnung: Sepioidea (Myopsida e. p.). Auch die Sepien sind wohl als Nachkommen der †Belemnitiden zu nennen.[1]) Der „Wulst" im Sepienschulp läßt sich in seinen durch Kalkpfeilerchen gestützten schrägen Septen ebenso wie die Septenmasse der „Gabel" den Kammern des Phragmokon, die Alveole zwischen Schulp und Gabel dem (erweiterten) Sipho der Belemnoideen vergleichen. Die Kammern des Phragmokon sind hier ähnlich zur Seite und nach vorn gedrängt, wie

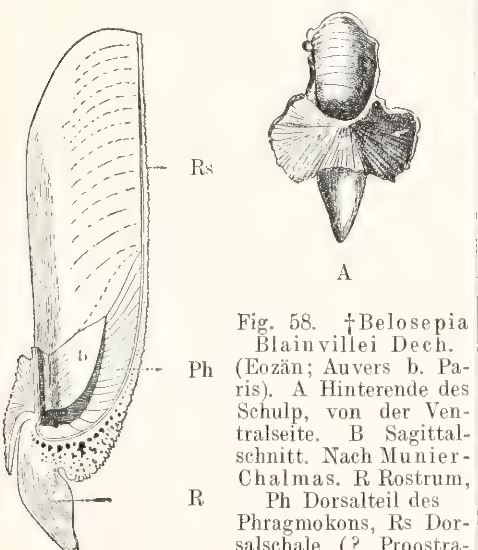


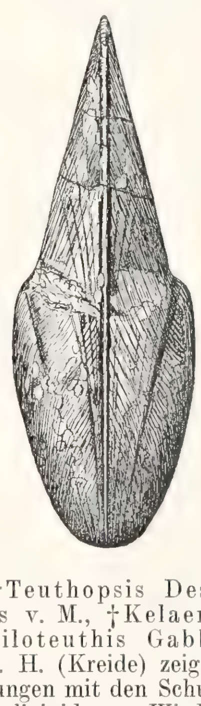
Fig. 58. †Belosepia Blainvillei Dech. (Eozän; Auvers b. Paris). A Hinterende des Schulp, von der Ventralseite. B Sagittalschnitt. Nach Munier-Chalmas. R Rostrum, Ph Dorsalteil des Phragmokons, Rs Dorsalschale (? Proostrakum), S Siphonalraum. Aus Zittel.

wir das von den letzten Luftkammern des silurischen Nautiloideen †Ascoceras kennen. Der Dorn am Hinterende des Schulps zeigt ähnliche Struktur wie das Rostrum eines Belemniten, und Dorn + körnige Rückenplatte des Schulps sind dem Belemnitenrostrum gleichzusetzen. Sepia Lam. selbst ist seit dem Alttertiär bekannt. Bei der eozänen †Belosepia Volz (Fig. 58) ist der Dorn, das Rostrum, noch kräftiger entwickelt, und in dem allein bekannten hinteren Teile des Schulps ist die Kammerung des Phragmokons neben dem trichterförmigen weiten Sipho deutlich erhalten.

4d) Ordnung: †Chondrophorida (Myopsida, Oegopsida e. p.).

Aus Jura und Kreideablagerungen kennt man eine erkleckliche Anzahl von dünnen, aus Konchiolin- oder aus wechselnden Lagen von Konchiolin und Kalk aufgebauten, nach Form und Skulptur recht verschiedenen Schulpen ohne Rostra und ohne gekammerte Phragmokone. Des öfteren wurden mit ihnen die Abdrücke der zugehörigen ± sackförmigen Körper mit Kopf und Armen, zum Teil mit Resten petrifizierter Muskulatur, oft auch in Gagat erhaltene Tintenbeutel gefunden. Sie zeigen größere oder geringere Aehnlichkeiten mit den Schulpen verschiedener der lebenden Tintenfische. †Coccoteuthis Ow. (Oberjura), langoval, hinten mit breiten Seitenflügeln, ähnelt durch die rauhgekörnelte, kalkige Außenplatte der Rückenplatte des Sepienschulps. Andere wie: †Beloteuthis (Fig. 59)

Fig. 59. †Beloteuthis Schübleri Quenst. Schulp. ½ nat. Gr. (Oberlias; Holzmaden, Württemberg). Aus Zittel.



Geoteuthis Mstr., †Teuthopsis Desl. (Lias); †Leptoteuthis v. M., †Kelaeno Mst. (Oberjura); †Ptiloteuthis Gabb., †Phylloteuthis M. a. H. (Kreide) zeigen manche Uebereinstimmungen mit den Schulpen von myopsiden Loliginiden. Wieder andere: †Plesioteuthis A. Wagn. (Oberjura, Kreide) erinnern an ögopside Om-

[1]) Wenn die höchst dubiöse †Campylosepia Picard aus dem Muschelkalk Thüringens wirklich eine Sepioidee ist (selbst der Cephalopodencharakter scheint zweifelhaft), dann wäre die Verbindung zwischen †Belemnites und Sepioideen unmöglich.

matostrephiden. Da diese zum Teil vielleicht aus †Phragmoteuthis der Trias, zum Teil wohl aus †Belemniten hervorgegangenen, durch vollkommene Reduktion der Rostra und der Phragmokonkammerung ausgezeichneten Formen nicht mit genügender Sicherheit zu bestimmten Gruppen der lebenden Myopsiden und Oegopsiden in Verbindung gebracht werden können, empfiehlt es sich, sie unter dem Sammelnamen „Chondrophorida" zu vereinigen (P. Fischer faßte alle Myopsiden und Oegopsiden als Chondrophora zusammen); dabei soll es dahingestellt bleiben, ob alle Chondrophorida eines Ursprungs sind.

4e) Ordnung: Octopoda.

Fossile Oktopoden sind äußerste Seltenheiten. Aus der Oberkreide des Libanon ist der Abdruck einer †Calais (Palaeoctopus) Newboldi Sow. bekannt: ein kurz sackförmiger Rumpf, hinten mit kurzen, breiten,

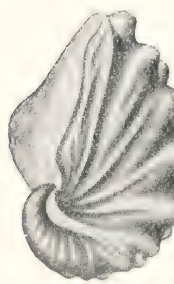


Fig. 60. Argonauta †Sismondae Bell. (Pliozän; Oberitalien). 3/4 nat. Gr. Aus v. Stromer.

dreieckigen Flossen, mit kleinem Kopf und schlanken langen Armen. Von Argonauta sind Schalen der Weibchen aus dem Jungtertiär von Piemont bekannt.

5. **Zusammenfassung.** Die Entfaltung des Cephalopodenstammes zeigt die schwerbeschalten Tetrabranchiaten als die zuerst auftretenden, und von diesen begegnen uns die Nautiloidea im Unter- und Oberkambrium als die ersten. Schnell produzieren sie neben gestreckten Formen durch Spiralrollung besser versteifte Schalen. In größter Formenfülle herrschen sie im Silur. Im Devon gehen sie unter der Konkurrenz der (?im Silur beginnenden) †Ammonoideen, zunächst der †Goniatitiden, zurück, welche im jüngeren Paläozoikum reicher differenziert immer mehr an Terrain gewinnen. Schon in der Trias haben die Ammonoideen ihren Elterstamm bis auf zwei Aeste: †Orthoceras, Nautilidae ersetzt, und sie blühen nun in ungeheurer Formenfülle, schmücken ihre Schalen mit den vielfältigsten Skulpturen und komplizieren in erstaunlicher Mannigfaltigkeit ihre die Schale stützenden Scheidewände. Aber Zweig um Zweig des üppig verästelten Stammes stirbt schnell ab, immer neue nehmen die Stellen erloschener ein, doch mit Ausgang der Kreide ersterben auch die letzten.

Ein Ast des Nautiloideenstammes, die Nautilidae, überdauert den Tod der Stammesgenossen und der Ammonoideen, und Nautilus, der zähest konservative, lebt als letzter Tetrabranchiat noch heute. Und der andere langlebigere Nautiloideenast, †Orthoceras, wurde in der Trias die Wurzel der Dibranchiaten. Vergleichbar dem Ersatz des schweren Schutzskeletts der älteren Fische durch die Erwerbung des inneren Stützskeletts der Knochenfische, schufen sich die letzten Orthoceren, indem ihre Schale vom Mantel umwachsen wurde, ein inneres stützendes Skelett, erwarben damit wohl die Möglichkeit der Ausbildung kräftigerer Muskulatur und größerer Beweglichkeit, sie wurden zunächst zu †Belemnoideen. Diese, in Jura und Kreide mit den Ammoniten reich blühend, wurden auf verschiedenen Linien durch Umgestaltung und Reduktion der Innenschalen zu dem Heer der heute lebenden nackten dekapoden Myopsiden und Oegopsiden und wohl auch der Oktopoden, die Steinmann zu Nachkommen teils alter Nautiloideen, teils der Ammonoideen stempeln möchte. Entgegen der lange, seit der Trias, bei Dibranchiaten herrschenden Entwickelungstendenz erwirbt das Weibchen der oktopoden Argonauta im Tertiär als Neubildung eine äußere, ammonitenähnliche, aber ungekammerte Schale, die als Eibehälter verwendet wird.

Literatur. *Vgl. die Zusammenstellungen in* **K. A. v. Zittel**, *Grundzüge der Paläontologie. I. Abt. Invertebrata, 3. Aufl. 1910, S. 429 bis 519; dazu:* **A. Appellöf**, *Die Schalen von Sepia, Spirula und Nautilus. K. Svenska Akad. Handl. Bd. 25, 1893.* — **G. v. Arthaber**, *Die Trias von Albanien. Beitr. z. Geol. u. Pal. Oesterr.-Ung. u. d. Orients, Bd. 24, 1911.* — **R. John**, *Lebensweise und Organisation der Ammoniten. Diss. Tübingen, 1909.* — **J. P. Smith**, *The development and Phylogeny of Placenticeras. Proc. Calif. Acad. of Sc., Bd. 1, 1900.* — **E. Stolley**, *Beitr. z. Kenntnis d. Cephalopoden der norddeutschen unteren Kreide. Geol. u. Pal. Abhandl. N. F., Bd. 10, 1911.* — **G. Steinmann**, *Zur Phylogenie der Belemnoidea. Zeitschr. f. induktive Abstammungs- und Vererbungslehre, Bd. 4, 1910.*

J. F. Pompeckj.

Cesalpino
Andrea.

1519 bis 1603. Er wurde geboren zu Arezza in Toscana, studierte in Pisa, promovierte daselbst 1551, wurde bald danach Professor der Medizin, 1555 Professor der Botanik in Pisa und folgte 1592 einem Ruf als Leibarzt des Papstes Clemens VIII. und Professor der Medizin nach Rom, wo er bis zu seinem Ableben verblieb. Er war ein bedeutender Botaniker. Wenn ihm jedoch schon die Kenntnis des großen Blutkreislaufes vor Harvey zugeschrieben wird, so geschieht das mit Unrecht. Sicher ist nur, daß Cesalpino, eine vortreffliche Beschreibung der Herzklappen, sowie der großen Gefäße lieferte und das Herz als Mittelpunkt der Blutbewegung kannte. Von der eigentlichen Entdeckung des großen Blutkreislaufes war er noch weit entfernt. Auch der kleine Kreislauf war ihm sicher noch unbekannt.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Chätognatha.

1. Anatomie. 2. Entwicklungsgeschichte. 3. Biologie. 4. Systematik und Verwandtschaft.

1. Anatomie. Die Chätognathen (Pfeilwürmer) sind bilateralsymmetrische, glashelle Tiere von wurmförmiger Gestalt, deren Länge zwischen wenigen Millimetern und 9 cm schwankt. Ihr Körper läßt äußerlich und innerlich eine Gliederung in Kopf, Rumpf und Schwanz erkennen und trägt senkrecht zur Oberfläche gestellte Rumpfflossen (ein oder zwei Paare) und eine unpaare Schwanzflosse, die von starren Strahlen gestützt, dem Tier zur Erhaltung des Gleichgewichtes und bei der stoßweisen Bewegung dienen. Ein queres Septum trennt Kopf von Rumpf und Rumpf von Schwanz. Das gerade Darmrohr, das mit einem etwas ventral verschobenen Mund beginnt, öffnet sich am Ende des Rumpfsegmentes auf der Bauchseite. Es ist dorsal und ventral durch ein Mesenterium befestigt und zerlegt so die Leibeshöhle, die von einem parietalen und viszeralen Entoedrm ausgekleidet ist, in je einen rechten und linken Abschnitt (Fig. 1).

Die Muskulatur ist quergestreift. Im Kopf bildet sie ein kompliziertes System, das vor allem der Bewegung der dort sich findenden paarigen Fangorgane (Greifhaken) und einer einfachen oder doppelten Zahnreihe dient. Im Rumpf ziehen zwei dorsale und zwei ventrale Längsbündel (Epithelmuskelzellen, wie bei Cölenteraten, Nematoden und Anneliden).

Das Nervensystem besteht aus einem dorsalen im vorderen Teile des Kopfes gelegenen Gehirn und einem doppelten Kommissurensystem. Frontalkommissuren ziehen zu zwei seitlich vom Mund gelegenen Ganglien, die durch eine ventrale Schlundkommissur verbunden sind. Die Hauptkommissur aber geht nach hinten zu einem großen Bauchganglion, das noch völlig im Ektoderm liegt. Zwei Optici innervieren einfach gebaute Augen, zu denen sich als weitere Sinnesorgane nur noch Tasthügel gesellen, Sinneszellgruppen mit feinen Borsten, die über den ganzen Körper regelmäßig zerstreut sind und sich außerdem zu einem hinter dem Gehirn nach rückwärts ziehenden, schleifenförmigen Organ vereinen, die in ihrer Gestalt variable und deshalb systematisch wichtige Corona.

Alle Chätognathen sind hermaphrodit. Die paarigen Ovarien liegen am Ende des Rumpfsegmentes, begleitet von einem langen blinden Schlauch, der als Receptaculum seminis dient und wohl nur in seinem letzten Stück auch als Ovidukt funktioniert. Er öffnet sich hart vor dem hinteren Septum. Die Hoden sind an der Wandung des Schwanzsegmentes fixiert, stoßen aber die Spermatocyten frühzeitig in das Cölom, wo sie — in ständiger Bewegung — sich vollends entwickeln. Zwei Kanäle, die in dieses münden, leiten die Spermien in merkwürdige äußerlich aufsitzende Samenblasen.

2. Entwicklungsgeschichte. Die Furchung der Chätognatheneier ist eine totale und verläuft, wenn auch wenig deutlich, nach dem Spiraltypus (Sagitta). Es kommt zu einer typischen Invaginationsgastrula, deren Urdarm in Bälde durch zwei von vorn nach hinten sich schiebende Falten des Entoderms in drei Hohlräume geteilt wird, deren mittlerer dem Darmrohr entspricht, während die seitlichen zwei Cölomsäcke darstellen. Die Chätognathen sind durch diese Entdeckung O. Hertwigs zu einem klassischen Beispiel für die Enterocölbildung geworden (Fig. 2).

Der zweite Punkt, der die Entwicklungsgeschichte dieser Tiere bedeutsam gemacht hat, betrifft die frühe Sonderung der Geschlechtszellen vom Soma. Schon O. Hertwig hatte dargelegt, daß in der Gastrula am Boden des Urdarms zwei große Zellen als Urgeschlechtszellen zu erkennen sind, die sich vor Beginn der Cölombildung in vier teilen. Je eine von diesen rückt nach hinten und gibt den Hoden den Ursprung, die entsprechenden anderen Tochterzellen werden nach vorn verlagert und bilden das Ovar. In der Folge ließ sich die Keimbahn bis in das ungefurchte Ei zurückverfolgen. Dieses ist schon auf frühen Stadien mittels eines komplizierten Aufhängeapparates (Stevens) am Keimlager befestigt, von dem eine Zelle in der Ovocyte selbst liegt. Nach Elpetiewsky degeneriert diese und es entsteht an gleicher Stelle ein chromatischer Körper,

der in den Furchungsteilungen stets nur in eine Zelle gelangt, deren Abkömmlinge die Urgeschlechtszellen sind. Nach Buchner sind es die Zerfallsprodukte der fremden Differenzierung Hand in Hand geht, ist zweifelhaft.

3. Biologie. Die Tiere schwimmen frei im Ozean; nur die Spadellen leben im Li-

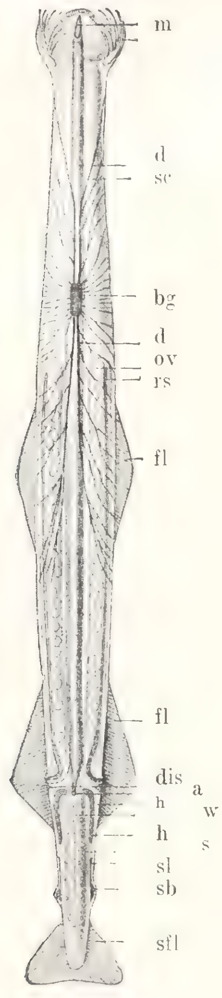


Fig. 1. Sagitta (nach O. Hertwig), von der Bauchseite gesehen. m Mund, d Darm, sc Schlundkommissur, bg Bauchganglion, fl, sfl Flossen, ov Ovar, rs Receptaculum seminis. h Hoden, sl Samenleiter, s Spermatozoen, sb Samenblase, a After, dis Scheidewand zwischen Rumpf- und Schwanzhöhle, w Scheidewand in letzterer.

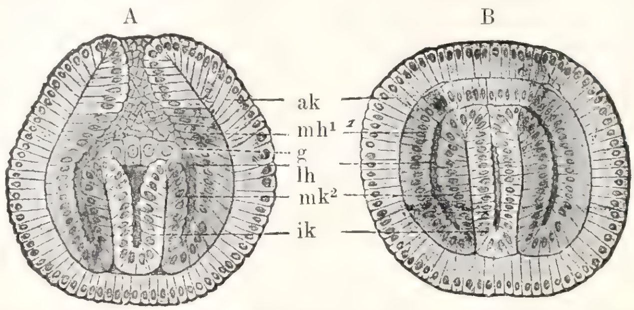


Fig. 2. Bildung des Mesepithels und des Coeloms von Sagitta. A. Vom Grund der Gastrula erheben sich 2 Falten, welche den Urdarm in den bleibenden Darm und die Coelomdivertikel abteilen. B. Die Sonderung ist durch Vordringen der Falten fast beendet. ak äußeres, mk mittleres, ik inneres Keimblatt, mk¹ Hautfaserblatt, mk² Darmfaserblatt, lh Leibeshöhle, g vier Urgeschlechtszellen.

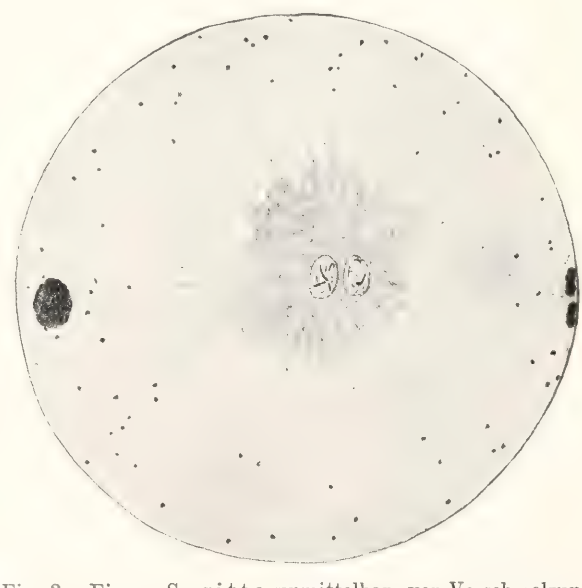


Fig. 3. Ei von Sagitta unmittelbar vor Verschmelzung der Vorkerne. Es folgen von links nach rechts: keimbahnbestimmender Körper, ♂ Vorkern, ♀ Vorkern, 2 Richtungskörper. Nach P. Buchner, 1910.

Zelle selbst, die determinieren, eine Form der Keimbahnbestimmung (trophogamer Modus), der seitdem an anderen Objekten bestätigt wurde (Fig. 3). Ob auch mit der Teilung einer Urgeschlechtszelle in eine Hoden und eine Ovar gebende eine sichtbare

torale und kriechen deshalb zuweilen. Es gibt Chätognathen in allen Tiefen und geographischen Breiten. Einzelne Arten jedoch sind auf die Tiefe oder Oberfläche beschränkt (phytoplanktonische Lichtgrenze). Unter letzteren sind Freunde des kalten und warmen

Wassers zu unterscheiden. Allgemein leben junge Tiere höher als alte (Ritter-Záhony). Die Nahrung der sehr räuberischen Würmer besteht in planktonischen Krebsen, kleineren Sagitten und ähnlichem. Die Eier werden meist einzeln (bei manchen Formen zu ganz bestimmten Tages- und Nachtzeiten) abgelegt und entwickeln sich planktonisch. Nur Spadella klebt sie mit Stielchen an Algen usw. fest. Bei Eukrohnia kommt es zu einer Brutpflege, indem kleine Eierpakete eine Zeitlang von den Eltern am Rücken getragen werden.

4. **Systematik und Verwandtschaft.** Man kennt heute sechs Gattungen mit etwa 30 Arten, von ihnen ist Sagitta (Quoy und J. Gaimard 1827) die bei weitem artenreichste, Pterosagitta (Costa), Spadella (Langerhans), Eukrohnia, Heterokrohnia und Krohnita (Ritter-Záhony) sind sich recht ähnliche artenarme Gattungen.

Verwandtschaftlich stehen die Chätognathen recht isoliert. Die meisten Beziehungen bestehen zu Nematoden und vor allem zu Anneliden. Andere Versuche, sie im Tierreich einzuordnen, sind kaum zulässig.

Literatur. ***P. Buchner,*** *Die Schicksale des Keimplasmas der Sagitten in Reifung, Befruchtung, Keimbahn, Ovogenese und Spermatogenese. Festschr. f. R. Hertwig, Bd. 1. Jena 1910.* — ***W. Elpatiewsky,*** *Die Entwicklungsgeschichte der Genitalprodukte bei Sagitta. 1. Biol. Zeitschr., Bd. 1. Moskau 1910.* — ***B. Grassi,*** *I Chaetognati. Fauna und Flora des Golfes von Neapel V.* — ***O. Hertwig,*** *Die Chätognathen, ihre Anatomie, Systematik und Entwicklungsgeschichte. Studien zur Blättertheorie II. Jena 1880.* — ***R. v. Ritter-Záhony,*** *Chaetognathi. Das Tierreich, 29. Lief. Berlin 1911.* — ***N. M. Stevens,*** *Further Studies on reproduction in Sagitta. Journ. Morph. Vol. 21, 1910.*

P. Buchner.

Chätognatha.

Paläontologie.

Fossile Chätognathen waren bislang unbekannt. Jüngst beschrieb nun Walcott aus dem mittelkambrischen Burgess-shale von British-Columbia unter dem Namen †Amiskwia sagittiformis Walc. zarte, nicht mehr als 20 mm messende, in dünnen Häutchen erhaltene Formen, welche durch größere Seitenflossen und ziemlich große Schwanzflossen an die lebende Spadella erinnern. Am ovalen Kopfabschnitt soll die Kopfkappe fehlen; vorn stehen 2 grobe Tentakeln, Walcott glaubt auch Spuren der Fanghaken zu sehen. Wenn die Beobachtungen Walcotts und seine Zeichnungen richtig sind, so wäre sogar die Lage des Cerebralganglions, das Septum zwischen Kopf und Rumpf, die Mesenterien mit dem Darmtraktus und ein nicht durch eine Scheidewand abgeteiltes Schwanzcölom zu erkennen. Bestätigt sich Walcotts Interpretation der Funde, so würden die Chätognathen zu einem sehr alten Typus gestem-



†Amiskwia sagittiformis Walc. Mittelkambrium, Burgess-Schiefer; b. Burgess Pass, Britisch Kolumbia. 3 mal vergrößert. Nach Walcott.

pelt — oder aber in kambrischer Zeit existierte ein den rezenten Chätognathen gleichender Typ, dem ähnliches erst wieder in jüngster Zeit entstand?

Literatur. ***C. D. Walcott,*** *Middle Cambrian Annelides. Smiths. Misc. Coll. Bd. 57, Nr. 5, 1911.*

J. F. Pompeckj.

Chamisso

Adelbert von.

Geboren am 30. Januar 1781 auf dem Schlosse Boncourt in der Champagne, gestorben am 21. August 1838 in Berlin. War zugleich als deutscher Lyriker und als Naturforscher bedeutend. Auf seine dichterische Wertschätzung kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Seine Neigung zur Naturwissenschaft, besonders der Botanik und Zoologie, entstand, als er nach der Niederlage der Preußen 1806 nach Frankreich zurückkehrte und in den Kreis der Frau von Staël zu Coppet gelangte. 1812 kehrte er nach Berlin zurück und nahm 1815 einen Antrag, als Naturforscher der Brigg Rurik den russischen Kapitän von Kotzebue auf einer Weltumsegelung zu begleiten, mit Freuden an. Als Frucht dieser Reise entstand: Die Reise um die Welt, bestehend aus einem Tagebuch, und Bemerkungen und Ansichten. Als er 1818 nach Berlin zurückkehrte, wurde er zum Kustos am botanischen Institut und später zum Vorstande der königlichen Herbarien befördert.

1835 wurde er zum Mitgliede der Akademie der Wissenschaften ernannt. Auf zoologischem Gebiete hat er sich ein namhaftes Verdienst durch die Entdeckung des Generationswechsels der Salpen erworben. Eine Schilderung seiner naturwissenschaftlichen Bestrebungen findet man in: Du Bois Reymond, Adelbert von Chamisso als Naturforscher, Berlin 1889; v. Schlichtendal gab eine Würdigung Chamissos als Botaniker in Linnaea 1839, Bd. XIII.

Literatur. *Allgem. Deutsche Biographie. Bd. IV. 1876.*

W. Harms.

Charakter der Doppelbrechung.

Positiver (+) oder negativer (—) Charakter der Doppelbrechung bedeutet bei den optisch-einachsigen Kristallen, daß der außerordentliche (+) oder der ordentliche (—) Strahl der stärker gebrochene ist, bei zweiachsigen Kristallen, daß der spitze optische Achsenwinkel durch den größten γ (+) oder durch den kleinsten α (—) Brechungsexponenten halbiert wird (vgl. den Artikel „Kristalloptik").

Charles

Jaques Alexandre.

Geboren am 12. November 1746 in Beaugency, gestorben am 7. April 1823 in Paris. Er widmete sich zunächst der Musik und Malerei, wandte sich dann, durch Franklins Arbeiten angeregt, zur Physik, über deren Probleme er anfangs vor einigen Freunden, später vor weiteren Kreisen Privatvorlesungen hielt; später wurde er Professor der Physik am Conservatoire des arts et métiers in Paris und 1785 Mitglied der Pariser Akademie. Charles ist Erfinder der mit Wasserstoffgas gefüllten Luftballons (Charlières), 1783 unternahm er mit einem solchen eine Luftfahrt. Er gab ein thermometrisches Hygrometer an und verbesserte den Gravesandschen Heliostaten. Nach Aragos Angabe unternahm er die ersten Versuche zur Herstellung photographischer Bilder, indem er auf einem mit Chlorsilber überzogenen Papier durch das direkte Sonnenlicht Silhouetten herstellte.

Literatur. ***Fourier**, Eloge historique de Ch., dans les mémoires de l'académie des sciences, 1825, t. VIII, p. 73. — **Biot**, Traité I, 414 u. III. 375.*

E. Drude.

Chemie.

1. Aufgaben der Chemie. 2. Allgemeine, physikalische, theoretische Chemie. 3. Analytische Chemie. 4. Spezielle, anorganische und organische Chemie. 5. Angewandte, technische, pharmazeutische Chemie. 6. Biologische und physiologische Chemie. 7. Induktive und deduktive Chemie. 8. Chemische Erscheinungen und Vorgänge. 9. Elemente, Verbindungen, Zerlegungen, Formeln. 10. Chemische Grundgesetze und Grenzgesetze. 11. Chemische Gebilde: a) Stoffe, Stoffsysteme. b) Homogene Gebilde, chemische Individuen. c) Heterogene Gebilde, Gemenge. d) Phasen. e) Stabile, metastabile, pseudostabile, labile, passive Zustände. 12. Chemische Eigenschaften. a) Allgemeine-, Gruppen-, individuelle Eigenschaften. b) Additive, kolligative, konstitutive Eigenschaften. c) Neutrale, saure, basische Eigenschaften. d) Chemische Aehnlichkeiten. e) Chemisches Verhalten. 13. Affinität und chemische Energie. 14. Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkung. 15. Chemische Wirkungen der verschiedenen Energieformen.

1. Aufgaben der Chemie. Die Chemie ist ein Zweig der Naturwissenschaft. Ihre Aufgabe besteht in der Untersuchung der Stoffe und derjenigen Vorgänge, bei denen die physikalischen Eigenschaften der Stoffe dauernde Aenderungen erleiden. Die Untersuchung der Eigenschaften selbst bildet einen Gegenstand der physikalischen Forschung. Da jedoch die Veränderungen, welche durch chemische Vorgänge (vgl. den Artikel „Chemische Vorgänge") herbeigeführt werden, nur aus dem Wechsel der physikalischen Eigenschaften erkannt werden können, so muß sich die Chemie mit der Natur der Stoffe in ihrem Ruhezustande ebenso beschäftigen, wie mit ihren Veränderungen. Für beide Aufgaben ist es nötig, die Eigenschaften jedes einzelnen Stoffes genau zu kennen, und die Erscheinungen, die den Wechsel der Eigenschaften begleiten, zu verfolgen.

2. Allgemeine, theoretische, physikalische Chemie. Die allgemeine, theoretische oder (in engerem Sinne) physikalische Chemie bildet das Fundament der chemischen Wissenschaft überhaupt. Sie beschäftigt sich nicht mit den Eigenschaften der einzelnen Stoffe und den zwischen diesen möglichen Erscheinungen, sondern gruppiert die gesamte stoffliche Welt nach wenigen, aber desto allgemeineren Gesichtspunkten; sie weist die Gesetze auf, welche die Aggregatzustände beherrschen (vgl. die Artikel „Aggregatzustände," „Feste Körper", „Flüssigkeiten", „Gase", „Lösungen" usw.), sie leitet die theoretischen Vorstellungen ab, welche für alle Substanzen Geltung haben sollen (vgl. die Artikel „Chemische Theorien", „Atomlehre", „Molekularlehre" usw.), sie studiert die Einflüsse, welche die physikalischen Energien auf das Verhalten der Stoffe ausüben (eigentliche physikalische Chemie) (vgl. die Artikel „Thermochemie", „Elektrochemie", „Photochemie"), sie gewinnt aus den einzelnen chemischen Erfahrungen die allgemeinen Anschauungen und Grundgesetze, die für das Gesamtgebiet der Chemie Geltung besitzen (vgl. die Artikel „Chemische Kinetik", „Chemisches Gleichgewicht", „Chemi-

sche Verwandtschaft", „Physikalische Chemie").

3. Analytische Chemie. Die analytische Chemie hat die Aufgabe, die Bestandteile natürlicher oder künstlicher Substanzen oder Substanzgemische zu ermitteln. Das Ziel der Analyse kann entweder darauf gerichtet sein, die Elemente einer einheitlichen Verbindung der Art und Menge nach festzustellen, oder auch die in einem beliebigen Gemisch vorhandenen Stoffe voneinander zu scheiden. Man bezeichnet diejenige Analyse, die ausschließlich die Art der Elemente oder Substanzen ohne Berücksichtigung ihrer Menge feststellt, als qualitative Analyse, diejenige, deren Ziel die Mengenbestimmung einzelner Elemente oder Stoffe ist, als quantitative Analyse. Die quantitative Analyse anorganischer Stoffe beruht auf zwei Prinzipien. Entweder bringt man das zu untersuchende Element nach Ueberführung in eine bekannte, reine, unlösliche Verbindung zur Wägung (Gravimetrie) oder man läßt in der Lösung durch Zusatz einer bekannten Menge einer mit dem gelösten Stoff in bekannter Weise reagierenden Verbindung sich eine Reaktion abspielen und bestimmt aus der Menge der zugesetzten Reaktionskomponente, die gerade ausreicht, um die Reaktion zum vollständigen Ablauf zu bringen, die Menge der zu ermittelnden gelösten Substanz (Titrimetrie).

In der organischen Chemie kennt man nur eine qualitative Analyse, die auf die einzelnen Elemente Rücksicht nimmt: Die Trennung organischer Substanzen voneinander ist stets ein spezielles chemisches Problem, das aus dem Rahmen der analytischen Chemie herausfällt. Auch die quantitative organische Analyse bezieht sich im wesentlichen auf die vorkommenden Elemente, und zwar wird durch Verbrennungsmethoden der Kohlenstoff als Kohlensäure, der Wasserstoff als Wasser, der Stickstoff als solcher oder durch Verschmelzen mit Kalk resp. Zerstörung der organischen Substanz durch Schwefelsäure als Ammoniak bestimmt. Der Sauerstoff läßt sich nicht direkt, sondern nur als Differenzwert ermitteln. Für die andern Elemente, die wie Schwefel, Phosphor und Eisen in organischen Verbindungen häufig vorkommen, gelten die Methoden der qualitativen Analyse, wobei nur für vollständige Zerstörung der organischen Substanz zu sorgen ist. Die eingehende Darstellung der analytischen Chemie erfolgt in dem Artikel „Chemische Analyse".

4. Spezielle, anorganische und organische Chemie. Unter dem Begriff der anorganischen Chemie (siehe den Artikel „Anorganische Chemie") faßt man die Kenntnis und die Erforschung aller Elemente und ihrer Verbindungen zusammen, soweit sie nicht das Element Kohlenstoff enthalten. Man unterscheidet die Elemente als Metalle und als Metalloide, welch' letztere keinen metallischen Charakter aufweisen. Auch der Kohlenstoff gehört zu den Metalloiden. Da man gefunden hatte, daß alle lebenden Organismen, die sogenannte organische Natur, stets Kohlenstoff enthalten, so dehnte man den Begriff der organischen Chemie (siehe den Artikel „Organische Chemie"), der ursprünglich nur für die Substanzen des organischen Lebens galt, auf alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen aus, sowohl auf die natürlichen, wie auch auf die künstlich hergestellten. Bei der großen Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs übertrifft der Umfang der organischen Chemie bezüglich der Zahl der Verbindungen den der anorganischen Chemie beträchtlich. Den künstlichen Aufbau von Verbindungen, der vornehmlich für die organische Chemie Bedeutung besitzt, bezeichnet man als organische Synthese. Man kennt auch eine anorganische und die in der Natur sich abspielende natürliche Synthese (vgl. den Artikel „Synthese"). Synthese und Analyse sind entgegengesetzte Begriffe und bedeuten Aufbau von Verbindungen aus einfachen Bestandteilen, bezw. Zerlegung von Verbindungen in einfache Bestandteile.

Die einfachsten Verbindungen der organischen Chemie sind die des Kohlenstoffs mit Wasserstoff: Kohlenwasserstoffe. Es gelingt, die organische Chemie systematisch darzustellen, indem man die Kohlenwasserstoffe als Ausgangssubstanzen auffaßt, die durch Aufnahme weiterer Elemente oder Elementgruppen (Radikale) in die komplizierteren Verbindungen übergeführt werden (vgl. hierzu die Artikel „Anorganische Chemie", „Organische Chemie", „Systematik" usw.).

5. Angewandte, technische, pharmazeutische Chemie. Auch nach der Art der industriellen Verwertung der chemischen Erzeugnisse wird der Lehrstoff der Chemie eingeteilt. Sobald chemische Kenntnisse industriell benutzt werden, treten sie in das Gebiet der angewandten Chemie. Dieselbe ist daher von großem Umfang und durchdringt unzählige Betriebe und zwar alle die, welche irgendein Rohmaterial durch chemische Reaktionen in die zur Weiterbearbeitung nötige Form bringen, z. B. Gerberei, Papierfabrikation usw. Unter technischer Chemie versteht man den auf irgendwelche chemische Substanzen gerichteten Großbetrieb. Man unterscheidet eine anorganische und organische technische Chemie.

Die anorganische Großtechnik wird, soweit sie sich mit der Darstellung der Metalle aus Erzen oder auch der Reindarstellung von Metallen aus natürlich vorkommenden

gediegenen Metallen beschäftigt, als Metallurgie (vgl. die Artikel „Metalle“ und „Legierungen“) bezeichnet. Diese bildet ein Gebiet für sich. Des weiteren erzeugt die anorganische technische Chemie alle diejenigen Stoffe, welche im großen Maßstabe in den Industrien gebraucht werden, wie Wasserstoff und Sauerstoff, Chlor, Salzsäure, Schwefelsäure, Soda, Nitrate, Nitrite usw. Ein Teil dieser Substanzen, der mit Hilfe der elektrischen Energie hergestellt wird, gehört zu den Erzeugnissen der technischen Elektrochemie (siehe den Artikel „Elektrochemie“).

Die organische technische Chemie wurzelt in dem Prozeß der Steinkohlendestillation. Diese führt einerseits zur Leuchtgasindustrie (vgl. den Artikel „Leuchtgas“), andererseits zur Gewinnung von Ammoniak und zu dem Steinkohlenteer (vgl. den Artikel „Teer“), der den Ausgangspunkt der spezielleren organischen technischen Chemie bildet. Aus ihm werden in größtem Maßstabe diejenigen Stoffe gewonnen, welche durch weitere Bearbeitung in die künstlichen Farbstoffe (vgl. den Artikel „Farbstoffe“) übergeführt werden. Gleichzeitig liefert der Steinkohlenteer Substanzen, aus denen pharmazeutisch wichtige Präparate (vgl. den Artikel „Pharmazeutische Präparate“) hergestellt werden. In dieser Weise hängt die organische technische Chemie mit der pharmazeutischen aufs engste zusammen. In der Tat sind die großen Farbstofffabriken auch meist die Stätten der Darstellung pharmazeutischer Präparate.

Einen weiteren Ausgangspunkt der organischen technischen Chemie bilden die Gärungsgewerbe (vgl. den Artikel „Gärung“), die in Alkohol, Glyzerin, Milchsäure Stoffe liefern, welche sowohl als solche große Bedeutung besitzen, als auch wieder Ausgangspunkte neuer technischer Prozesse sind. So ist das Glyzerin der Stoff, der in der Technik der Explosivstoffe (Dynamit) (vgl. den Artikel „Explosion“) eine große Rolle spielt. Ebenso steht die Zellulose (der Holzstoff) durch die Schießbaumwolle mit der Chemie der Explosivstoffe in naher Beziehung, wie auch die Holzdestillation in dem Holzteer der organischen Technik ein Produkt zur Verfügung stellt, daß für viele Zweige derselben von großer Bedeutung geworden ist, nicht am wenigsten für die pharmazeutische Chemie.

Ein anderer Teil der chemischen anorganischen Großindustrie beschäftigt sich mit der Erzeugung anorganischer Farbstoffe, die häufig in der Form gefärbter Erden und Metalloxyde in der Natur fertig gebildet vorkommen, und nur einem Reinigungsprozeß unterworfen werden, häufig aber auch durch künstliche Synthese erzeugt werden (vgl. den Artikel „Farben“).

6. Biologische und physiologische Chemie. Unter der biologischen Chemie oder Biochemie versteht man die Kenntnis aller derjenigen Reaktionen, die sich im pflanzlichen oder tierischen Organismus abspielen. Die physiologische Chemie, die den Ablauf chemischer Vorgänge im Zusammenhang mit physiologischen Erscheinungen zum Gegenstand hat, ist mithin ein Teil der Biochemie. Man teilt die Biochemie je nach ihrer Aufgabe in ein rein chemisches und ein physikalisch-chemisches Gebiet. Zu der rein chemischen Biochemie gehören alle die Probleme, die stoffliche Umwandlungen, Synthesen und Abbaureaktionen betreffen, sei es, daß dieselben sich im Organismus selbst abspielen, sei es, daß sie sich auf die für den lebenden Organismus wichtigen Substanzen, die außerhalb des letzteren untersucht werden, beziehen. So ist ein großer Teil der Chemie der Kohlenhydrate, der Eiweißstoffe und Fette nicht nur ein Teil der organischen Chemie, sondern ebenso der Biochemie (vgl. die Artikel „Atmung“, „Stoffwechsel“, „Verdauung“, „Nahrungsmittel“, „Eiweißkörper“ usw.).

Die physikalische Biochemie beschäftigt sich mit den Bedingungen, die für den Ablauf der Lebensreaktionen von Bedeutung sind, wie mit den Erscheinungen der Katalyse, der Osmose, elektrochemischen und thermochemischen Vorgängen, soweit sie zu den biochemischen Prozessen Beziehung haben. Besonders die Katalyse hat in der Form des Problems der zeitlichen Reaktionsregulierung große Bedeutung gewonnen. Die von den Organismen selbst erzeugten Reaktionsregulatoren, die sogenannten Enzyme und Antienzyme, stehen zurzeit im Vordergrund des biochemischen Interesses, so daß die Enzymchemie trotz der Unkenntnis über die chemische Natur der Enzyme eins der wichtigsten Gebiete der Biochemie ist (vgl. die Artikel „Osmotische Theorie“, „Lösungen“, „Chemisches Gleichgewicht“, „Katalyse“, „Enzyme“ usw.).

7. Induktive und deduktive Chemie. Das wissenschaftliche Verfahren der chemischen Forschung ist von dem der Lehre verschieden. Während die Forschung von Einzeltatsachen ausgeht und aus der Summe der Erfahrungen den allgemeinen Begriff, der möglichst zu einem Naturgesetz führen soll, ableitet, also induktiv verfährt, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, in der Lehre die allgemeinen Begriffe zum Ausgangspunkte der Betrachtung zu wählen, und ihnen die Einzeltatsachen unterzuordnen, d. h. deduktiv zu verfahren. Es hat sich herausgestellt, daß die induktive Forschungsweise für das chemische Studium die allein brauchbare ist; daher verfügt die chemische Wissenschaft über eine große Anzahl sicher festgestellter

Einzeltatsachen, deren Wert unabhängig von ihrer theoretischen Deutung bleibt. Die deduktive Methode, welche die allgemeinen Theorien an die Spitze stellt, birgt in sich die Gefahr, die Tatsachen in den Rahmen einer bestimmten Anschauung zu zwingen und zerstört dadurch die für die chemische Forschung nötige Vorurteilslosigkeit. In Wirklichkeit sind die Theorien abhängig von dem jeweiligen Stande der bekannten Einzeltatsachen. Sie sind im Gegensatz zu diesen vergänglich. Daher veralten deduktiv gehaltene Lehrbücher und deduktiv entstandene Lehren leicht, während das Tatsachenmaterial seinen Wert behält und stets von neuem der induktiven Ausdeutung unterworfen werden kann.

8. Chemische Erscheinungen und Vorgänge. Während die Untersuchung der äußeren Eigenschaften wie die der Farbe, der Temperatur, der Form usw. den Gegenstand der Physik bildet, ist es die Aufgabe der chemischen Forschung, die Veränderung, welche die Stoffe selbst erleiden, zu untersuchen. Man benutzt die Eigenschaften der Stoffe, ihr Gewicht, ihre Härte, ihre Form, ihre Farbe, ihren Geruch usw., um die Stoffe zu charakterisieren und voneinander zu unterscheiden. Findet man nun, daß durch irgendwelche Bedingungen alle diese Eigenschaften oder ein wesentlicher Teil dauernd verändert sind, so sagt man: Die stoffliche Natur ist verändert, oder aus dem ursprünglichen Stoff ist ein neuer entstanden.

Bringt man eine oder mehrere Substanzen in Verhältnisse, die ihre dauernde Veränderung veranlassen, so nennt man den Vorgang, der sich dabei abspielt, eine chemische Reaktion. Den wechselweisen Uebergang in die Aggregatzustände bezeichnet man nicht als eine chemische Reaktion, sondern als einen physikalischen Vorgang, da die Veränderung keine dauernde ist, sondern lediglich von der Temperatur abhängt. In diesem Sinne ist auch die Destillation einer Flüssigkeit, die bei diesem Prozeß ihre Eigenschaften nur vorübergehend ändert, ein physikalischer Vorgang. Jede Prozedur aber, welche durch irgendwelche Vorgänge Substanzen so verändert, daß sie unter den Anfangsbedingungen einen Wechsel ihrer Eigenschaften aufweisen, stellt einen chemischen Vorgang dar (vgl. den Artikel „Chemische Vorgänge").

9. Elemente, Verbindungen, Zerlegungen, Formeln. Einzelne Stoffe oder auch ein System von Stoffen, die Gegenstand chemischer Vorgänge oder chemischer Untersuchungen sind, bezeichnet man als chemische Gebilde (siehe auch unter 11). Diese Benennung ist also der allgemeinste Ausdruck, der nichts über die Natur der Substanzen aussagt. Eine eingehende Forschung hat eine speziellere Systematik notwendig gemacht. Man unterscheidet Stoffe, welche bei Fernhaltung anderer Stoffe durch beliebige Bedingungen der Temperatur und des Drucks usw. keine dauernde Veränderung erleiden, als Elemente (vgl. den Artikel „Chemische Elemente") von solchen Stoffen, die durch diese Bedingungen dauernd verändert werden und die man Verbindungen (vgl. den Artikel „Chemische Verbindungen") nennt. Die Verbindungen entstehen aus den Elementen durch chemische Reaktionen und können aus ihnen wieder durch chemische Reaktionen abgeschieden werden. Da jede Verbindung durch Vereinigung von Stoffen, die nur unter Gewichtszunahme vor sich gehen kann, zustande kommt, jede Zersetzung in Elemente aber Stoffe abgibt, die natürlich, jeder für sich, leichter sind, als die ursprüngliche Verbindung, so kann man die Elemente als die Stoffe definieren, die nur unter Gewichtszunahme reagieren, da sie einer weiteren Zersetzung nicht fähig sind. Schwefel und Eisen sind Elemente. Jeder der beiden Stoffe für sich den höchsten Temperaturen, den stärksten elektrischen Strömen ausgesetzt, ändert keine seiner Eigenschaften dauernd. Durch Erhitzen des Gemisches der beiden Elemente gelingt es aber leicht, sie chemisch miteinander zu verbinden. Die Verbindung, Schwefeleisen, besitzt unter allen äußeren Bedingungen ganz andere Eigenschaften, als jedes der sie bildenden Elemente.

Man nennt den Aufbau von Verbindungen aus Elementen Synthese, den entgegengesetzt gerichteten Vorgang der Spaltung von Verbindungen in die Elemente, Zerlegung. Hilfsmittel der chemischen Zerlegung sind vor allen Dingen hohe Temperaturen und die elektrische Energie. So kann man durch Einleiten des elektrischen Stromes Wasser in seine beiden elementaren Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegen. Auch durch chemische Reaktion selbst gelingt häufig die Abspaltung von Elementen, z. B. werden viele Metallsauerstoffverbindungen dadurch unter Abspaltung des Metalles, eines Elementes, zerlegt, daß man sie mit einem Stoff zusammen reagieren läßt, der eine größere chemische Anziehung zum Sauerstoff hat, als das Element, und daher den Sauerstoff von demselben abzureißen vermag und sich mit ihm verbindet. So wird die Eisensauerstoffverbindung Eisenoxyd oder Rost durch Erhitzen mit Kohle in die Kohlensauerstoffverbindung Kohlenoxyd, und elementares Eisen (Hochofenprozeß) zerlegt. Es ist bisher gelungen, etwa 80 Elemente auf der Erdoberfläche zu isolieren. Darunter sind einige, wie das Radium und das Thorium, dadurch besonders ausgezeichnet, daß sie trotz ihres elementaren Charakters, d. h. der Eigenschaft durch äußere Bedingun-

gen nicht weiter zerlegbar zu sein, einer selbsttätigen, von den äußeren Bedingungen unabhängigen, weiteren Spaltung unterliegen, die mit äußeren Mitteln weder zu hemmen noch hervorzurufen ist. Man kann deshalb diese Stoffe gemäß der gegebenen Definition als Elemente betrachten.

Unter der Zusammensetzung eines Stoffes versteht man Art und Menge der ihn bildenden Elemente (qualitative und quantitative Zusammensetzung). Ferner ist es notwendig, zu ermitteln, in welcher Weise die Elemente miteinander verbunden sind, ob z. B. eine Verbindung aus drei Elementen diese so enthält, daß zwei Elemente mit dem dritten verbunden sind, ohne miteinander verbunden zu sein, oder ob das letztere der Fall ist. Für alle diese Aufgaben, die im einzelnen in anderen Artikeln präzisiert werden, hat sich eine chemische Formelsprache als zweckmäßig erwiesen. Dieselbe beruht in erster Linie darauf, daß jedes Element durch einen bestimmten international geltenden Buchstaben bezeichnet wird, und zwar wählt man meist den Anfangsbuchstaben des griechischen oder lateinischen Namens des Elementes als dessen Symbol (vgl. die Tabelle im Artikel „Atomlehre").

Für die Darstellung der quantitativen Verhältnisse ist es aber notwendig, eine Bezeichnungsweise auch für diese einzuführen. Diese wird äußerlich in der Weise zum Ausdruck gebracht, daß man den die Elemente bezeichnenden Buchstaben obere oder untere Indices gibt, welche das relative Mengenverhältnis, das die Elemente in der gerade vorliegenden Verbindung besitzen, wiedergeben. Diese Mengenverhältnisse werden aber nicht einfach nach dem Gewichtsanteil, das ein Element in bezug auf die Verbindung besitzt, ausgedrückt, sondern man wählt eine andere Angabe dieser Verhältnisse, die erst aus den Grundgesetzen der Chemie verständlich wird.

10. Chemische Grundgesetze und Grenzgesetze. Das Grundgesetz der chemischen Vorgänge ist das von Lavoisier mit der Wage bewiesene Gesetz von der Erhaltung des Stoffes. Welche Umwandlungen chemischer Art sich auch in der Natur oder durch künstliche Hilfsmittel vollziehen, niemals wird das Gewicht der bei den Umwandlungen beteiligten Stoffe verändert; es addiert sich bei der Entstehung von Verbindungen aus den Gewichten der diese bildenden Elemente, und es wird bei der Spaltung von Verbindungen wieder so geteilt, daß auf jedes Element ein bestimmtes Gewicht kommt, deren Summe immer gleich dem Gewicht der Verbindung bleibt. Mit anderen Worten: Durch die chemische Reaktion wird kein Stoff geschaffen und kein Stoff vernichtet; es werden nur die Formen, in denen die Stoffe vorkommen, verändert. Die chemischen Veränderungsmöglichkeiten bestehen lediglich in der Vereinigung vorher getrennter und in der Trennung vorher vereinigter Stoffe.

Da man die Verbindungen wieder in die Elemente spalten kann, aus denen sie entstanden sind, so liegt in dem Gesetz von der Erhaltung des Stoffes noch ein weiterer Sinn. Der Stoff ist unzerstörbar; auch in dem Sinne, daß die Eigenschaften der Stoffe immer wieder hergestellt werden können, dadurch, daß die entstehenden Verbindungen wieder in die Ausgangsstoffe zerlegt werden (vgl. den Artikel „Chemische Theorien").

Wenn Kohle verbrennt, so verbindet sie sich mit dem Sauerstoff der Luft zu einer Verbindung, der Kohlensäure. Diese ist ein farbloses Gas, das in die Luft entweicht. Es verflüchtigt sich mithin die Kohle anscheinend in der Form eines leichteren Stoffes, eines Gases. Wenn man aber die gesamte Kohlensäuremenge, die durch die Verbrennung von einem Kilo Kohle entsteht, auffangen und wiegen würde, so fände man das Resultat, daß das Gewicht der entstehenden Kohlensäure gleich dem Gewicht des einen Kilo Kohle, vermehrt um das Gewicht des mit der Kohle verbundenen Sauerstoffs ist und über 3,5 kg beträgt.

Man kann die Menge der an chemischen Reaktionen beteiligten Stoffe einmal ihrem Gewicht nach, dann ihrer Raumerfüllung oder ihrem Volumen nach, bestimmen. Die letztere Methode erweist sich nur bei den gasförmigen Substanzen als brauchbar und führt zu besonders einfachen, für das Verständnis der chemischen Formelsprache grundlegenden Verhältnissen (vgl. die Artikel „Molekularlehre", „Gase" und „Chemische Theorien".

Neben diesen Grundgesetzen unterscheidet man die sogenannten Grenzgesetze, die dadurch ausgezeichnet sind, daß die Natur ihnen nicht genau entsprechen kann, weil sie auf einfacheren Voraussetzungen basieren, als sie sich in der Natur tatsächlich finden. Hierher gehören die Gasgesetze, für die der Zusammenhang zwischen Druck, Volum und Temperatur unter der Annahme abgeleitet ist, daß die Gase innerhalb eines größeren Temperaturintervalles sich wie ideale Gase verhalten, in denen die einzelnen Gasteilchen keinerlei Wirkung, wie z. B. Attraktion, aufeinander ausüben. In Wirklichkeit spielen aber solche Einflüsse bei dem Verhalten der Gase mit, so daß es häufig empirischer Korrekturen bedarf, um die Uebereinstimmung mit der Natur herzustellen (vgl. die Artikel „Gase" und „Chemische Theorien").

11. Chemische Gebilde, 11a) Stoffe, Stoffsysteme. Unter einem **Stoff** versteht

man in der Chemie eine Substanz, die in allen ihren Teilen bestimmte Eigenschaften gleichmäßig zeigt, ohne daß die Bedingung erfüllt zu sein braucht, daß die Substanz im chemischen Sinne einheitlich ist (s. unten). So ist die Luft als ein gasförmiger Stoff zu bezeichnen, obgleich sie aus den verschiedensten chemischen Einzelstoffen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure usw. besteht. Sie zeigt aber in allen ihren Teilen gleiche physikalische Eigenschaften, wie Dichte, Lichtbrechung u. a. m. Durch genauere Untersuchung kann ein solcher Stoff als aus einer Anzahl Stoffe bestehend erkannt werden, ohne daß auch hier die Zerlegung bis zur Auflösung in chemisch einheitliche Stoffe durchgeführt zu sein braucht. Durch starke Abkühlung kann man die Luft in mehrere Stoffe zerlegen, die sich durch ihren Verflüssigungspunkt und Erstarrungspunkt unterscheiden. Aus diesen Verhältnissen folgt, daß ein chemisch einheitlicher Körper einen Sonderfall unter den Stoffen darstellt.

Ein Stoffsystem nennt man eine durch räumliche Grenzen hergestellte Vereinigung von Stoffen, die in irgendeiner Weise zueinander in Wechselwirkung stehen. Wie weit sich diese Grenzen erstrecken, ist belanglos und von der Art der Betrachtung abhängig. So bildet die Milchstraße im astronomischen Sinne ebenso ein Stoffsystem, wie die einzelne, mikroskopische Zelle im biochemischen Sinne. Hier interessieren vornehmlich die Systeme von Stoffen, die in gegenseitiger chemischer Wechselwirkung stehen. Damit sind notwendig Wechselwirkungen energetischer Art, wie Wärmeübergänge u. ähnl. verbunden. Die Untersuchung von gegen die Umgebung abgeschlossenen Stoffsystemen hat theoretisch höchst wertvolle Resultate ergeben (vgl. die Artikel „Chemische Theorien", „Energielehre").

Als „Körper" bezeichnen wir in der Außenwelt erkennbare Dinge, die durch gewisse Eigenschaften, wie Form und Größe, gekennzeichnet und von ihrer Umgebung unterschieden sind. Häufig wird die Bezeichnung „Körper" an Stelle des richtigen Ausdruckes „Stoff' gebraucht, z. B. Eiweißkörper statt Eiweißstoffe.

11b) Homogene Gebilde. Chemische Individuen. Wenn ein Stoffsystem in allen seinen Teilen physikalisch gleichartig ist, nennt man es homogen, gleichviel aus wie viel einzelnen Stoffen es besteht. Gasförmige Systeme sind daher immer homogen, Flüssigkeiten nur dann nicht, wenn das System nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten enthält. Feste Systeme sind nur dann homogen, wenn sie aus einem einzigen Stoffe oder aus isomorphen Mischungen bestehen. Zu den letzteren rechnet man allgemein die festen Lösungen, unter denen die isomorphen Kristalle (vgl. den Artikel „Isomorphismus") einen Sonderfall darstellen. Statt des Ausdrucks „System" wendet man auch vielfach den Ausdruck „Gebilde" in gleichem Sinne an.

Die in sich homogenen Gebilde können sowohl nur einen chemischen Stoff, wie auch deren mehrere homogen gemischt enthalten.

Falls aus einem homogenen Gebilde auf mechanischem Wege Bestandteile getrennt werden können, so stellt jenes ein Gemisch dar. Solche Wege sind für gasförmige Systeme die Benutzung der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Bestandteile, oder auch starke Abkühlung, bei der die Bestandteile infolge ihrer verschiedenen Verflüssigungs- und Erstarrungspunkte getrennt werden können.

Ist eine solche Trennung nur auf chemischem Wege erzielbar oder durch die Anwendung von Mitteln, welche eine Rückkehr in den ursprünglichen Zustand ausschließen, wie Anwendung hoher Temperaturen oder elektrischer Ströme, so besteht das Gebilde aus einem chemischen Individuum, mag es nun eine Verbindung oder ein Element sein. Auch ein Element kann chemischen Veränderungen unterliegen, wie einer Dissoziation seiner Moleküle in Atome, oder einer von außen unbeeinflußbaren Umwandlung unterworfen sein, wie es bei den radioaktiven Elementen der Fall ist. Das Studium homogener Gebilde und ihrer Veränderungen liefert die Grundlagen für die theoretische Darstellung der Reaktionskinetik und ihrer Gesetze (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik").

11c) Heterogene Gebilde. Gemenge. Heterogene oder inhomogene Gebilde entstehen durch Vereinigung verschiedener homogener Gebilde, die aber miteinander nicht homogen sind, zu einem in sich abgeschlossenen System. Besondere Beispiele solcher Gebilde sind feste Salze und ihre gesättigten Lösungen (gesättigt, weil sonst der Gleichgewichtszustand, der sich nach kurzer Zeit herstellen muß, noch nicht erreicht ist), Flüssigkeiten und ihre Dämpfe, feste Körper und ihre Dämpfe oder dampfförmigen Dissoziationsprodukte usw. Sind nur verschiedene feste Körper vorhanden, die miteinander keine festen Lösungen oder isomorphe Mischungen bilden, so repräsentieren dieselben gleichfalls ein heterogenes Gebilde oder, wie man auch sagt, ein Gemenge.

11d. Phasen. Die einzelnen in sich homogenen Gebilde, welche das heterogene System bilden, nennt man nach einem Vorschlag von Gibbs die Phasen des heterogenen Systems. In einem System, das Calciumkarbonat, Calciumoxyd und Kohlensäure

— die beiden letzteren sind die Zersetzungsprodukte des ersteren, mit denen es sich ins Gleichgewicht setzt — enthält, sind also drei Phasen enthalten, zwei feste und eine gasförmige. Die Anwendung des Begriffs der Phasen hat zu einer wichtigen Regel für das vollständige heterogene Gleichgewicht geführt, der sogenannten Gibbs'schen Phasenregel. Das Kennzeichen für ein vollständiges chemisches Gleichgewicht ist die Tatsache, daß für jede Temperatur nur ein bestimmter Druck existiert, bei dem die einzelnen Phasen des Systems sich im Gleichgewicht befinden.

Um nun ein chemisches System vollständig zu beschreiben, muß man die unabhängigen Bestandteile des Systems und ihre Zahl, die Anzahl der einzelnen Phasen und die Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck und Konzentration oder Volum), sowie die ohne Veränderung der Phasenzahl möglichen Aenderungen der Versuchsbedingungen kennen. Es sei zunächst der Fall betrachtet, daß nur ein Bestandteil, z. B. Wasser, vorhanden ist, und in zwei Phasen, als flüssiges Wasser und als Dampf, auftritt. Soll in diesem System entweder der Druck oder die Temperatur geändert werden, so kann die Aenderung einer dieser Größen nicht ohne eine bestimmte Aenderung der zweiten erfolgen. Das System ist „monovariant". Das aus drei Phasen bestehende System: Calciumkarbonat, Calciumoxyd, Kohlensäure, hat zwei feste Phasen und eine gasförmige; es besteht aus zwei Bestandteilen, CaO und CO_2, und ist gleichfalls monovariant.

Hat man in dem ersten System außer Wasserdampf und flüssigem Wasser noch Eis, so ist es invariant geworden, weil man weder Temperatur noch Druck verändern kann, ohne eine der Phasen zum Verschwinden zu bringen. Hier hat man drei Phasen und nur einen unabhängigen Bestandteil, das Wasser. Die in diesen Beispielen ausgedrückten Erfahrungen sind in der Phasenregel verallgemeinert. Sie lautet:

Phasen + veränderliche Bedingungen
= Bestandteile + 2.

In anderer Formulierung (Nernst) lautet diese Regel: Es bedarf mindestens des Zusammenbringens von n verschiedenen Molekülgattungen, um ein aus n + 1 verschiedenen Phasen bestehendes vollständiges heterogenes Gleichgewicht aufbauen zu können (vgl. den Artikel „Phasenlehre").

11e) Stabile, metastabile, pseudostabile, labile, passive Zustände. Wenn ein vollständiges Gleichgewicht in einem chemischen System erreicht ist, so befindet sich dasselbe im stabilen Zustand. Das ist z. B. der Fall, wenn eine Lösung mit Bodenkörpern in bezug auf diese Bodenkörper gesättigt ist, und die Versuchsbedingungen konstant bleiben. Erniedrigt man die Temperatur einer gesättigten Lösung ohne Bodenkörper, so tritt meist, da die Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt, eine Ausscheidung des gelösten Körpers ein. Häufig aber findet man, daß gesättigte Lösungen, die sorgfältig von jeder Spur Bodenkörper befreit sind, auch dann keine Ausscheidung zeigen, wenn eine solche nach den Versuchsbedingungen zu erwarten ist, so daß also mehr Substanz in Lösung ist, als der Löslichkeit entspricht. Die Lösungen befinden sich dann im Zustand der Uebersättigung, die mithin keinen Gleichgewichtszustand vorstellt. Dieser Zustand ist häufig nicht instabil, aber trotzdem vom stabilen prinzipiell verschieden. Man bezeichnet ihn als einen metastabilen Zustand. Solche Zustände treten sehr häufig auf; nicht nur viele Lösungen lassen sich leicht übersättigen, sondern auch Schmelzflüsse lassen sich oft beträchtlich unter den Erstarrungspunkt abkühlen, ohne daß ein Festwerden eintritt. Man bezeichnet diese Erscheinung als Unterkühlung; viele Flüssigkeiten können über ihren Siedepunkt erhitzt werden, ohne daß sie ins Kochen geraten: Ueberhitzung. Alle diese Zustände werden als metastabile betrachtet. Es gelingt meist leicht, den metastabilen Zustand in den stabilen überzuführen. Uebersättigte Lösungen und unterkühlte Schmelzen werden durch starke Erschütterung oder durch Einimpfen eines Kriställchens des gelösten oder unterkühlten Stoffes meist fast momentan in den stabilen Zustand gebracht. Bei überhitzten Flüssigkeiten gelingt es oft durch Vernichtung der Glätte der Gefäßwandungen, wodurch der „Siedeverzug" ermöglicht wird, die Blasenbildung, das Sieden, hervorzurufen (einwerfen von Glas- oder Holzstäbchen, sogenannter Siedestäbchen). Auch die Erscheinung, daß mit Wasserdampf gesättigte, vollkommen staubfreie Luft beim Abkühlen keine Nebelbildung zeigt, gehört in das Gebiet der metastabilen Zustände. Besonders interessant ist es, daß es in diesem Falle gelingt, durch Erzeugung elektrischer Ladungen (Elektronen) die Uebersättigung aufzuheben. Man kann diese Elektrisierung oder Jonisierung durch Bestrahlung der Luft mit Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlen erzeugen, wobei jede elektrische Ladung als Kern eines Nebeltröpfchens fungiert. Auf dieser Erscheinung beruht eine Methode der Zählung der elektrischen Ladungen (vgl. die Artikel „Flüssigkeiten", „Feste Körper", „Lösungen", „Elektronen").

Pseudostabile Zustände oder scheinbare Gleichgewichte sind solche, die sich nicht im stabilen Gleichgewicht befinden, demselben aber mit so geringer Geschwindigkeit zustreben, daß sich die Veränderungen dem Nachweis entziehen. Solche Zustände

können sich im Laufe einer Reaktion erst ausbilden, indem durch sie Stoffe erzeugt werden, welche den chemischen Widerstand ungeheuer vergrößern und einen völligen Stillstand der Reaktion vortäuschen. Man beobachtet derartige Zustände vielfach bei katalytischen Vorgängen und Enzymreaktionen, bei denen bisweilen durch die Reaktion Stoffe erzeugt werden, welche die beschleunigende Wirkung des Katalysators lähmen, bevor das stabile Gleichgewicht erreicht ist.

Unter labilen Zuständen versteht man solche, welche vom stabilen Gleichgewicht entfernt sind und demselben zueilen, bis es erreicht ist, wenn eine auch noch so geringfügige Zustandsänderung eintritt. Sie verändern sich daher nach einem Anstoß freiwillig bis zum stabilen Gleichgewicht. Der labile Zustand unterscheidet sich vom metastabilen dadurch, daß der letztere — an und für sich ganz stabil — nur dann gestört wird, wenn die im metastabilen Zustand nicht auftretende Phase, die nach den Versuchsbedingungen eigentlich auftreten müßte, zugefügt wird („Keimwirkung"). Die Begriffe sind aber in der Chemie nicht scharf unterschieden. Denn es gibt metastabile Zustände, die man, wie z. B. übersättigte Lösungen, ebenso gut durch ein Hinzufügen der festen Phase, wie durch mechanische Erschütterungen aufheben kann.

Manche Metalle, die zu den relativ chemisch leicht angreifbaren, unedeln Metallen gehören nehmen durch bestimmte Behandlung in gewisser Beziehung Eigenschaften der Edelmetalle an. Sie sind in den passiven Zustand übergegangen. Am schärfsten ist dieser Zustand, dessen Ursache nicht in allen Fällen aufgeklärt ist, dadurch präzisiert, daß solche passiv gewordene Metalle in Berührung mit den Stoffen, gegenüber denen sie die Eigenschaften der Passivität erworben haben, auch die elektrischen Potentiale der edleren Metalle zeigen. Das am längsten bekannte Beispiel des passiven Zustandes bietet das Eisen. Wenn man Eisen, das sehr leicht von verdünnter Salpetersäure gelöst wird, kurze Zeit in ganz konzentrierte Salpetersäure taucht, so verliert es seine Eigenschaft, sich in verdünnter Salpetersäure zu lösen: es ist passiv geworden. Ebenso verhalten sich Chrom und Aluminium. Man nimmt vielfach an, daß eine schützende Oxydhaut die Oberfläche des Metalles nach der Behandlung mit Salpetersäure schütze und passiv mache, jedoch wird diese Ansicht nicht allgemein geteilt. Chrom wird schon durch längeres Liegen an der Luft passiv. Durch Erhitzen gelingt es häufig, den passiven Zustand wieder zu vernichten und den aktiven, unedeln herzustellen. In weit schwächerem Maße, als die genannten Metalle, zeigen auch Nickel und Kobalt die Eigenschaft, bei Behandlung mit bestimmten Säuren in den passiven Zustand überzugehen (vgl. „Passivität" im Artikel „Elektrochemie").

12. Chemische Eigenschaften. 12a) Allgemeine-, Gruppen-, individuelle Eigenschaften. Unter den allgemeinen Eigenschaften versteht man diejenigen, welche durch die allgemeine Stoffnatur bedingt sind, wie die Masse, und diejenigen Eigenschaften, welche zwar quantitativ verschieden, jedoch qualitativ gleich allen Stoffen eigen sind. So besitzen alle Körper in Abhängigkeit von den Bedingungen der elektrischen, thermischen und strahlenden Energie bestimmte, aber nicht unveränderliche elektrische, thermische und optische Eigenschaften.

In letzter Linie sind es gewissen größeren Körperklassen gemeinsame Eigenschaften, die zuerst zu einer Systembildung der Stoffe geführt haben. So unterscheidet man in der anorganischen Chemie die Hauptgruppen: Metalle und Metalloide, deren erstere durch den Besitz der bekannten metallischen Eigenschaften, wie Glanz, elektrisches- und Wärmeleitungsvermögen charakterisiert sind, während die Metalloide durch das Fehlen dieser Eigenschaften und den Besitz anderer als besondere Gruppe aufgefaßt werden können. Auch die chemischen Eigenschaften sind hier von Bedeutung. So besitzen die Metalle ausnahmslos die Fähigkeit, sich mit Sauerstoff unter Bildung von basenbildenden Oxyden zu vereinigen. Sie sind demnach die Basenbildner, während die Metalloide durch die Fähigkeit, mit Wasserstoff Säuren zu erzeugen, ausgezeichnet sind. Man nennt diese, größere Zusammenhänge herstellenden, Eigenschaften Gruppeneigenschaften.

Im anderen Sinne als Gruppeneigenschaften werden diejenigen bezeichnet, welche durch den Besitz einer bestimmten chemischen Gruppe veranlaßt sind. Sie spielen hauptsächlich in der organischen Chemie eine bedeutende Rolle. So sind alle Körper, welche die Karboxylgruppe COOH enthalten, Säuren. Stoffe mit der Aldehydgruppe COH haben alle Eigenschaften der Aldehyde, wie die Fähigkeit reduzierend zu wirken, sich mit Hydrazinen zu verbinden u. a. m. Die Azogruppe schließlich, RN=NR bedingt die Eigenschaft einer lebhaften Färbung. Diese Beispiele mögen für die Gruppeneigenschaften genügen.

Daneben besitzen alle einzelnen Stoffe ihre spezifischen individuellen Eigenschaften, die jeden einzelnen Stoff als chemisches Individuum charakterisieren. Als solche sind zu nennen: Das spezifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, die Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt, der Erstarrungspunkt, die Leitfähigkeit für

Wärme und Elektrizität, die Zusammensetzung usw.

12b) Additive, konstitutive, kolligative Eigenschaften. Additive Eigenschaften sind solche, die bei Verbindungen auftreten und sich aus der Summe der Eigenschaften der die Verbindungen bildenden Komponenten ergeben. Man kann also sagen, daß für diese Eigenschaften die chemische Verbindung sich wie ein physikalisches Gemisch der Komponenten verhält. Hierzu gehören die Wärmekapazitäten vieler Verbindungen oder ihre Molekularwärmen, die als Summe der Wärmekapazitäten der Bestandteile oder als Summe der Atomwärmen dargestellt werden können. In ähnlicher Weise sind oft die Verbrennungswärme organischer Verbindungen, die Refraktion, das magnetische Verhalten mehr oder weniger additiv (vgl. die Artikel „Stöchiometrie", „Molekularlehre" usw).

Die konstitutiven Eigenschaften sind, wie der Name besagt, solche, die von der Konstitution des Moleküls abhängen. Sie sind in der organischen Chemie häufig identisch mit den Gruppeneigenschaften, da die typische Gruppe das Verhalten des ganzen Moleküls für bestimmte Eigenschaften maßgebend beeinflußt. So kann man die Farbe, d. h. die Lichtabsorption, die optische Aktivität, die pharmakodynamische Wirkung mit Sicherheit als durch die Konstitution bedingt ansprechen. Auch Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit u. a. in ihren speziellen Werten als spezifisch anzusehende Eigenschaften erweisen sich in bezug auf ihre Größenordnung meist gleichzeitig als konstitutive (vgl. die Artikel „Stöchiometrie", „Molekularlehre", „Feste Körper", „Flüssigkeiten", „Gase" usw).

Die kolligativen Eigenschaften sind solche, die weder additiv noch konstitutiv sind, sondern nur durch die molare Konzentration bedingt sind. Zu ihnen sind alle diejenigen Eigenschaften zu rechnen, die zur Ermittelung des Molekulargewichtes benutzt werden können, z. B. die Raumerfüllung im gasförmigen Zustande, der osmotische Druck in Lösungen, die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung in Lösungen (vgl. die Artikel „Gase" und „Lösungen").

12c) Neutrale, saure, basische Eigenschaften. Ob ein Stoff als Säure, Base oder Salz fungiert, hängt von dem Besitz bestimmter Ionen (vgl. den Artikel „Ionen") ab, die für die zur Unterscheidung benutzten Reaktionen allein maßgebend sind. So beruht die Fähigkeit aller Säuren, blaues Lackmuspapier zu röten, Metalle mehr oder weniger stark anzugreifen, Rohrzucker zu invertieren, lediglich auf dem Besitz freier Wasserstoffionen. Man kann deshalb die sauren Eigenschaften mit denjenigen des freien Wasserstoffions identifizieren.

In ähnlicher Weise ist der basische Charakter einer Verbindung an die Gegenwart freier Hydroxylionen gebunden. Er äußert sich in laugenhaftem Geschmack, in der Fähigkeit rotes Lackmuspapier zu bläuen, Fette zu verseifen usw. So ist es verständlich, daß alle Säuren ebenso wie alle Basen, soweit die saure und basische Natur in Frage kommt, qualitativ gleiche Eigenschaften besitzen. Quantitativ freilich sind diese Eigenschaften bei den einzelnen Vertretern dieser Körperklassen verschieden, und zwar ist ihr Maß, oder wie man sagt, die Stärke der Säuren und Basen direkt proportional der Anzahl freier Wasserstoffionen oder Hydroxylionen.

Die wichtigste Reaktion von Säuren und Basen ist ihre Vereinigung zu Salzen unter Austritt von Wasser, indem die Wasserstoffionen der Säuren mit den Hydroxylionen der Basen sich verbinden. Die Salze haben im allgemeinen neutrale Eigenschaften, wenn die Umsetzung so verläuft, daß das resultierende Salz keine freien Wasserstoff- oder Hydroxylionen mehr bilden kann. Bei mehrwertigen Säuren wie der Schwefelsäure H_2SO_4, oder der Phosphorsäure H_3PO_4 ist die Möglichkeit gegeben, daß nur ein Wasserstoff durch Metall ersetzt wird, so daß das zweite Wasserstoffion der Schwefelsäure, oder die beiden noch unbesetzten Wasserstoffionen der Phosphorsäure, trotz der Salzbildung, den Charakter einer Säure aufrecht erhalten. Man nennt solche Verbindungen saure Salze, wie z. B. $NaHSO_4$ saures Natriumsulfat.

Ebenso gelingt es, wenn man zu einer mehrwertigen Base eine zur Neutralisation nicht ausreichende Menge einer einwertigen Säure setzt, Salze darzustellen, die noch Hydroxylionen bilden können und damit basische Eigenschaften besitzen, vor allem die, mit Säuren noch weiter bis zur Bildung des Neutralsalzes zu reagieren. Die Bildung solcher basischen Salze verdeutlicht z. B. folgende Umsetzung $Fe(OH)_3 + H_2CO_3 = Fe(OH)CO_3 + 2H_2O$.

Die organische Chemie kennt außer den Salzen noch eine große Anzahl von Stoffen mit neutralen Eigenschaften, bei denen also Gruppen, die Wasserstoffionen oder Hydroxylionen zu liefern vermögen, fehlen. Da für die sauren Eigenschaften außer der Karboxylgruppe nur noch die Imidgruppe NH und die Methylengruppe CH_2 in Frage kommen, und nur die Aminogruppe NH_2 außer bestimmten Sauerstoffderivaten als Basenbildner im Molekül wirksam sein kann, so sind alle Stoffe, die diese Gruppen nicht besitzen, neutral, wie die Kohlenwasserstoffe, die Aether, die Ester usw.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß

in zusammengesetzten Molekülen sowohl Säuren wie Basen bildende Gruppen gleichzeitig vorhanden sein können, wie auch einzelne Verbindungen in Abhängigkeit von der Natur ihres Mediums bald als Säure, bald als Base reagieren. Zu der ersteren Klasse gehören vor allem die Aminosäuren, die durch die Aminogruppe basische und gleichzeitig durch die Karboxylgruppe saure Eigenschaften besitzen. Zu den letzteren gehört das Bleihydroxyd, das in alkalischer Lösung als Säure fungiert, in neutraler und saurer Flüssigkeit hingegen als Base. Man nennt derartige Verbindungen amphoter (vgl. die Artikel „Salze", „Säuren", „Basen").

12d) Chemische Aehnlichkeiten. Bei dem Vergleich der einzelnen Elemente und Verbindungen untereinander findet man bestimmte Gruppen, deren Glieder weitgehende Aehnlichkeiten aufweisen.

Die chemische Aehnlichkeit der Elemente miteinander findet in ihrer Stellung im periodischen System prägnanten Ausdruck. Die einzelnen Gruppen, wie die Alkalien, die Erdalkalien, die Stickstoff-, die Kohlenstoffgruppe, die Halogene, die Eisengruppe und die Edelmetalle zeigen in ihren Gliedern ausgeprägte chemische Aehnlichkeiten, die sich auf Wertigkeit, elektrisches Verhalten, Reaktionsfähigkeit und weitgehende Uebereinstimmung im chemischen Verhalten ihrer entsprechenden Verbindungen erstrecken. So haben die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium in ihrer Reaktionsfähigkeit z. B. Sauerstoff oder Chlor gegenüber, sowie in den Eigenschaften ihrer Verbindungen, z. B. ihrer Salze, große Aehnlichkeit (näheres s. im Artikel „Chemische Elemente").

Die chemische Aehnlichkeit vieler Verbindungen miteinander erstreckt sich sowohl auf ihre äußere Form, wie auf ihr chemisches Verhalten. So gibt es eine größere Anzahl Salze, die bei gleichem Säurerest Metalle enthalten, deren Stellung im periodischen System (vgl. den Artikel „Chemische Elemente") nahe Beziehung im chemischen Verhalten andeutet. Solche Salze kristallisieren oft im gleichen kristallographischen System und enthalten eine gleiche Anzahl Moleküle Kristallwasser. Wenn solche Stoffe das Vermögen haben, Mischkristalle mit wechselndem Mengenverhältnis der beiden Stoffe zu bilden, nennt man sie isomorphe Verbindungen. Zu ihnen gehören z. B. die Hydrate der schwefelsauren Salze vieler zweiwertiger Metalle, z. B. $ZnSO_4.7H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$, die sogenannten Vitriole. Ferner bilden die Alaune, die Doppelsalze des Aluminiumsulfates mit Alkalisulfaten, isomorphe Reihen. Auch Mineralien kommen in isomorpher Mischung vor: Bleiglanz PbS und Schwefelsilber Ag_2S. Seltener ist der Fall, daß bei gleichem Metall die Säurereste verschieden sind, wie bei Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, und Kaliumchlorat, $KClO_4$, die beide im rhombischen System isomorph kristallisieren.

In der organischen Chemie zeigen sich die Aehnlichkeiten einerseits bei Verbindungen mit einer oder mit mehreren gleichen Gruppen, die bestimmte übereinstimmende Reaktionen veranlassen, wie Karboxylgruppen (Säuregruppen) COOH, Aldehydgruppen CHO, Alkoholgruppen CH_2OH, Nitrogruppen NO_2 usw. Durch solche Gruppen ist ein bestimmter Teil des chemischen Verhaltens festgelegt. Die Säuren bilden alle Ester, die Aldehyde Hydroxylaminderivate, die Alkohole Aether, die Nitroverbindungen gehen bei der Reduktion in Ammoniakderivate über usw. Andererseits verbürgt auch ein gleicher Aufbau des Kohlenstoffskeletts weitgehende Aehnlichkeiten. Das zeigen besonders die homologen Verbindungen, die sich bei sonst gleichem Aufbau nur durch die Differenz einer bestimmten Gruppe unterscheiden. Hierher gehören die homologen Kohlenwasserstoffe, wie Methan CH_4, Aethan $CH_3.CH_3$, Propan $CH_2(CH_3)_2$ usw, ferner Benzol C_6H_6, Toluol $C_6H_5.CH_3$, Xylol $C_6H_4.(CH_3)_2$ usw. Auch die von den homologen Kohlenwasserstoffen sich ableitenden homologen Säuren, Aldehyde, Alkohole usw. weisen Aehnlichkeiten in demselben Sinne auf. Dieselben beziehen sich nicht nur auf die chemischen Reaktionen, sondern auch auf die physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit und Kristallform. Meist zeigen sich in den homologen Reihen bezüglich der Differenz dieser Eigenschaften bestimmte Gesetzmäßigkeiten.

12e) Chemisches Verhalten. Das chemische Verhalten der Elemente ist einerseits durch die ihnen anhaftenden chemischen Eigenschaften, andererseits durch die Versuchsbedingungen, unter denen sie sich befinden, und zu denen auch die Gegenwart anderer Stoffe gehört, mit anderen Worten durch das ganze Medium bestimmt. Das chemische Verhalten der Elemente findet seinen schärfsten Ausdruck in dem periodischen System, das sie nach ihrer Wertigkeit, ihrer Natur als Basen- oder Säurebildner usw., die als Funktionen ihrer Atomgewichte auftreten, ordnet (vgl. den Artikel „Chemische Elemente"). In ihm sind auch die Beziehungen ausgeprägt, die die einzelnen Elemente zu anderen besitzen, ebenso wie der mit der Basen- oder Säurebildungsfähigkeit parallel gehende elektropositive oder elektronegative Charakter der Elemente.

In dem Verhalten der chemischen Verbindungen kann man zwei große Klassen

unterscheiden, je nachdem sie leicht Sauerstoff abgeben oder Wasserstoff aufnehmen — Oxydationsmittel — oder leicht Wasserstoff abgeben oder Sauerstoff aufnehmen — Reduktionsmittel (vgl. die Artikel „Oxydation" und „Reduktion"). So gehören zu den Oxydationsmitteln, die leicht Sauerstoff abgeben, die höheren Oxydationsstufen der mehrwertigen Metalle, wie Fe_2O_3, CrO_3, CuO, HgO usw., ferner die sauerstoffreichen Säuren, wie HNO_3, $HMnO_4$ usw. Zu den Stoffen, die durch Wasserstoffaufnahme oxydierend wirken, gehören vor allem die Halogene, die nach dem Schema $2Cl + H_2O = 2HCl + O$ reagieren.

Zu den Reduktionsmitteln zählen die leicht Sauerstoff aufnehmenden freien Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff mit der Steigerung ihrer Edelnatur abnimmt, ferner der Kohlenstoff. Als Wasserstoff lieferndes Reduktionsmittel kommen außer dem freien Wasserstoff, einem nur schwachen Reduktionsmittel, auch die Metall-Wasserstoffverbindungen, die Metallhydride, in Betracht, sowie die große Anzahl der Stoffe, die erst durch eine Reaktion, wie die Umsetzung der Metalle mit Säuren, Wasserstoff zur Verfügung stellen.

Auch die organischen Verbindungen lassen sich ihrem chemischen Verhalten nach in Oxydationsmittel und Reduktionsmittel einteilen, je nach ihrer Fähigkeit, Sauerstoff oder Wasserstoff aufzunehmen oder abzugeben. Zu den Oxydationsmitteln sind z. B. die Nitrokörper und die organischen Peroxyde, zu den Reduktionsmitteln die organischen Hydrazine zu rechnen. Außerdem aber ist das chemische Verhalten der einzelnen organischen Körper durch die in ihnen befindlichen Atomgruppen bestimmt, wie durch die Karboxyl-, die Alkohol-, die Aldehyd-, die Nitrogruppe usw. (Vgl. hierüber den Artikel „Chemische Vorgänge" und unter 1 dieses Artikels).

13. Affinität und chemische Energie. Die Fähigkeit der Stoffe, sich entweder miteinander zu verbinden oder nicht miteinander in Reaktion zu treten, führt man auf die zwischen den Stoffen bestehende oder nichtbestehende Verwandtschaft oder Affinität zurück. Ueber das Wesen der Affinität versuchte man durch Vergleiche mit bekannten Anziehungs- und Abstoßungserscheinungen Aufschluß zu erhalten. Aber alle Versuche, zwischen den Elementen Kräfte anzunehmen, die denen analog sind, welche die Schwerkraft oder die elektrische Anziehung und Abstoßung bedingen, sind gescheitert. Man ist deshalb dazu übergegangen, in den chemischen Affinitäten oder der chemischen Energie eine ganz eigenartige Naturenergie zu sehen, die sich auf keine andere zurückführen läßt.

Als Maß der chemischen Energie gilt die bei einer Reaktion auftretende, durch die Umwandlung geschaffene Wärme oder elektrische Energie oder auch eine andere Energieform, sofern dieselbe meßbar ist, wie z. B. die mechanische Energie bei Explosionsvorgängen. Die Lehre von diesen Umwandlungen der chemischen Energie ist in der chemischen Thermodynamik, im besonderen in der Thermochemie und Elektrochemie (vgl. die Artikel „Thermochemie", „Elektrochemie") entwickelt.

Eine zweite Seite der chemischen Affinitätslehre betrifft die Betätigung der Affinitäten unter verschiedenen Bedingungen, die eine mehr oder minder große Heftigkeit ein und desselben Reaktionsverlaufes veranlassen können. Als Maß hierfür gilt die Reaktionsgeschwindigkeit. Je schneller eine Reaktion sich abspielt, desto konzentrierter kommen die mit ihr verbundenen Energieumwandlungen zur Geltung (vgl. die Artikel „Chemische Kinetik", „Chemische Verwandtschaft").

14. Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkung. Außer der mit jedem Stoffe gegebenen chemischen Affinität, die eine konstante Eigenschaft eines jeden Stoffes darstellt, sind die Mengen der Reaktionskomponenten von maßgebender Bedeutung für die Geschwindigkeit oder Heftigkeit der Reaktion. Eine Gesetzmäßigkeit läßt sich bisher nur für den Fall aufstellen, daß sich die Reaktion in einem homogenen Medium abspielt. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional den Massen der sich umsetzenden Stoffe.

Bezeichnet man die Reaktionsgeschwindigkeit mit v, die Massen der reagierenden Stoffe mit m und m', so ist v gleich $k.m.m'$. Hierbei bedeutet k einen konstanten Faktor, der durch die zwischen den reagierenden Stoffen bestehende Affinität gegeben ist. Man nennt das durch die Gleichung ausgedrückte Gesetz das Massenwirkungsgesetz. Da durch die Reaktion m und m' immer kleiner werden, weil sie entsprechend der Bildung der Reaktionsprodukte abnehmen, so muß auch die Geschwindigkeit der Reaktion selbst dauernd geringer werden.

Besondere Bedeutung besitzt das Gesetz für den Fall der umkehrbaren (reversiblen) Reaktionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Reaktion haltmacht, wenn die Reaktionsprodukte in bestimmter Konzentration neben den Ausgangsstoffen vorhanden sind.

Reagieren zwei Körper A_1 und A_2 miteinander, so daß dabei zwei neue Stoffe A'_1 und A'_2 nach der Gleichung $A_1 + A_2 = A'_1 + A'_2$ entstehen, so kommt bei einem bestimmten Mengenverhältnis der vier Körper die Re-

aktion zum Stillstand. Zur Andeutung einer solchen umkehrbaren Reaktion schreibt man die Gleichung

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A'_1 + A'_2.$$

Das Zeichen $\gtrless$ sagt aus, daß man zu demselben Gleichgewicht kommt, gleichgültig, ob man die auf der linken oder die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Stoffe als Ausgangsprodukte der Reaktion wählt. Für die linke Seite der Gleichung ist die Geschwindigkeit $v = k . m_1 . m_2$, während die Geschwindigkeit der entgegengesetzt gerichteten Reaktion $v' = k' . m'_1 . m'_2$ ist. Im Gleichgewicht müssen diese beiden Geschwindigkeiten gleich sein, also $k . m_1 . m_2 = k' . m'_1 . m'_2$. Daraus folgt

$$\frac{m_1 . m_2}{m'_1 . m'_2} = \frac{k'}{k} = K,$$

wobei K eine neue Konstante bedeutet. Diese Ableitung setzt voraus, daß die Temperatur sich während der Reaktion nicht ändert. Die Gleichung sagt aus, daß im Gleichgewichtszustande der Quotient aus dem Produkte der Konzentrationen oder Massen der Ausgangsstoffe und dem der Reaktionsstoffe einen konstanten Wert besitzt.

Ist bei der Reaktion der Gleichgewichtszustand nocht nicht erreicht, so verläuft sie in einer bestimmten Richtung, und zwar in der durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichneten. Ist also die Geschwindigkeit v überwiegend, so reichert sich das Reaktionsgemisch an A'_1 und A'_2 an. Die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit ist in jedem Augenblick $= v - v'$ oder es ist:

$$V = k . m_1 . m_2 - k' . m'_1 . m'_2.$$

Diese Gleichung ist für die Lehre von der Reaktionskinetik grundlegend (vgl. die Artikel „Chemische Kinetik", „Chemisches Gleichgewicht").

15. Chemische Wirkungen der verschiedenen Energieformen. Die chemische Energie kann durch Umwandlung mit den anderen Energieformen in mannigfache Beziehungen treten. So ist der Ablauf chemischer Reaktionen oft mit der Bildung von Wärme, von elektrischer, mechanischer oder strahlender Energie verbunden. Da es, wenigstens theoretisch, möglich ist, jede Energieform in eine andere quantitativ umzuwandeln, so kann man alle Energieformen durch ein und dasselbe Maß messen. Man wählt als dieses Einheit das Meterkilogramm, d. h. die Arbeit, die notwendig ist, um ein Kilogramm einen Meter von der Erdoberfläche aus zu heben. Oder man entnimmt das Maß der Wärmeenergie und definiert als Einheit der Wärmearbeit diejenige, die notwendig ist, um 1 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen: eine Kilogrammkalorie (Cal.). Für die Umwandlung der mechanischen Energie in Wärmeenergie hat sich ergeben, daß, um die Wärmearbeit einer Kalorie zu liefern, rund 423 Meterkilogramm nötig sind. Bezüglich der Arbeitsleistung und Arbeitsmessung sind daher 423 Meterkilogramm und eine Kalorie gleichwertig. Die Zahl 423 heißt das mechanische Wärmeäquivalent. Ebenso kann man ein elektrisches Wärmeäquivalent definieren, und auch die anderen Energieformen mit dem Wärme- und mechanischen Arbeitsmaß in zahlenmäßige Beziehung setzen (vgl. den Artikel „Energielehre").

Die chemische Energieform unterscheidet sich von den physikalischen Energieformen dadurch, daß ihr Wert durch die Natur der einzelnen Stoffe selbst bestimmt ist, und daß sie mit den einzelnen Stoffen selbst untrennbar und unübertragbar verbunden ist.

Bei jeder chemischen Reaktion tritt, unbeschadet, ob noch andere Energieformen erzeugt werden, jedenfalls immer eine „Wärmetönung" auf. Man ist deshalb übereingekommen, durchgängig die chemische Energie durch die Kalorie zu messen, wozu für besondere Bestimmungen die Messung durch die elektrische Energie kommt, welche Reaktionen begleitet.

Mechanische Energie kann in chemische übergehen bei einer durch mechanische Erschütterungen hervorgerufenen Reaktion. Eine Explosion illustriert den Uebergang der chemischen Energie in die mechanische. Man kann das Gebiet, das diese beiderseitigen Umwandlungen umfaßt, der Mechanochemie zurechnen (s. diese). Die Beziehungen zwischen der Wärmeenergie und der chemischen Energie faßt man in der Lehre von der Thermochemie zusammen. Hieran schließen sich die Elektrochemie und die Photochemie (oder Radiochemie) als die Lehren von den Wechselwirkungen der chemischen Energie mit der elektrischen und der strahlenden Energie (vgl. den Artikel „Chemische Energie" und die entsprechenden anderen Artikel).

Literatur. ***S. Arrhenius,*** *Theorien der Chemie. Leipzig 1906.* — ***F. Auerbach,*** *Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. Leipzig 1906.* — ***H. v. Jüptner,*** *Chemische Technologie. Leipzig-Wien 1906.* — ***W. Löb,*** *Einführung in die chemische Wissenschaft. Leipzig 1909.* — ***Derselbe,*** *Grundzüge der Elektrochemie. Leipzig 1910.* — ***Derselbe,*** *Einführung in die Biochemie. Leipzig 1911.* — ***L. Meyer,*** *Grundzüge der theoretischen Chemie (bearbeitet von E. Rimbach. Leipzig 1902.* — ***W. Nernst,*** *Theoretische Chemie. Stuttgart 1908.* — ***W. Ostwald,*** *Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1893 bis 1902.* — ***Derselbe,*** *Entwickelung der Elektrochemie. Leipzig 1910.* — ***Derselbe,*** *Der Werdegang einer Wissenschaft. Leipzig 1908.* — ***A. Reychler,*** *Physikalisch-chemische Theorien. Braunschweig 1903.* — ***A. Smith,*** *Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. Karlsruhe 1909.* — ***J. H. vant Hoff,***

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1898—1900. — **A. Werner,** *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905.* — **A. Bernthsen,** *Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Braunschweig 1910.* — **A. W. Stewart,** *Stereochemie. Berlin 1908.* — **E. Abderhalden,** *Lehrbuch der physiologischen Chemie. Berlin 1906.* — **H. Kauffmann,** *Die Valenzlehre. Stuttgart 1912.*

Walther Löb.

Chemilumineszenz.

1. Begriff. 2. Nachweis. 3. Verbreitung und Beziehung zur chemischen Zusammensetzung. 4. Beziehung der Lumineszenz zur Lichtempfindlichkeit. 5. Beziehung der Helligkeit zur Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur. 6. Molekulartheoretische Bedeutung der Temperatur in lumineszierenden Systemen. 7. Beziehung der Lumineszenz zu Elektronenphänomenen.

1. Begriff. Durch chemische Prozesse hervorgerufene Strahlung, die dem Kirchhoffschen Gesetz nicht gehorcht, wonach das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen für jede Temperatur und Wellenlänge gleich dem Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen bei gleicher Temperatur und gleicher Wellenlänge für einen vollkommen schwarzen Körper ist, heißt Chemilumineszenz.

2. Nachweis. Aus der Definition ergibt sich sogleich die Art des Nachweises. Er wird besonders einfach bei Temperaturen unter etwa 360°. Denn die Strahlung eines schwarzen Körpers und a fortiori die anderer thermaktiner Körper ist unterhalb von 360° für das menschliche Auge unsichtbar. Daher jede sichtbare Strahlung, die von einem Körper stammt, dessen Temperatur 360° nicht erreicht, Lumineszenz sein muß (vgl. den Artikel „Lumineszenz").

3. Verbreitung und Beziehung zur chemischen Zusammensetzung. Chemilumineszenz entsteht sehr häufig, ist bei hohen Temperaturen bis jetzt seltener aufgesucht, als bei tiefen. Azetylen oder Ammoniak in passender Verdünnung mit Halogenen zusammengebracht, führt zur Entstehung fahler, bleicher Flammen von sehr niederer Temperatur. Aehnliches beobachtet man bei dem ganzen Heer der selbstentzündlichen Stoffe, wenn man ihre Dämpfe mit oxydierenden Gasen oder Dämpfen unter geeigneten Bedingungen zusammenbringt. Reaktionen von freiem Halogen oder von Hydroperoxyd in wässeriger Lösung oder die Wedekindsche Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Chlorpikrin in absolut ätherischer Lösung sind Beispiele für Lumineszenz - Vorgänge in Flüssigkeiten.

Die Einwirkung von Sauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln oder Halogenen führt besonders bei folgenden Stoffen schon bei niederer Temperatur häufig zu Chemilumineszenz:

NH_3- und P-Derivaten, Leichtmetallen, Aldehyden, Phenolen, besonders mehrwertigen, Stoffen mit mehrfachen Bindungen, CS_2 und Derivaten davon, Imidazolderivaten und vielen anderen organischen Stoffen.

Neutralisationsvorgänge, besonders bei Anwendung starker Basen im festen Zustand, sind schon lange als chemilumineszent bekannt. Inwieweit hier eine plötzliche Entstehung von festen Salzteilchen mitwirkt, ist nicht untersucht. Diese verläuft bei Ausfällung von NaCl in wässeriger Lösung durch HCl bei geeigneter Konzentration unter Leuchten und es läßt sich noch nicht sagen, ob hier Chemilumineszenz vorliegt, oder nicht vielmehr Kristallolumineszenz, welch letztere durch die Untersuchungen von Trautz als Tribolumineszenz erkannt und somit durch Piezoelektrizität erklärt ist.

Radziszewski fand, daß Amarin und Lophin und viele andere organische Stoffe in alkoholischem Kali gelöst an der Luft leuchten bei 60°, doch für gewöhnlich nur an der Grenzfläche. Beim Umschütteln geht das Leuchten durch die ganze Flüssigkeit und wird auf Zusatz von Bromwasser sehr hell, gelbgrün.

Zur Demonstration sehr geeignet ist das Experiment von Trautz-Schorigin, bei dem Pyrogallol (10 ccm 10%ig in Wasser gelöst) zugleich mit Formaldehyd (10 ccm 35%ig) in alkalischer Lösung (10 ccm 40%iges K_2CO_3) durch Zusatz von (30 ccm 30%igem) Hydroperoxyd oxydiert wird. Die Flüssigkeit erhitzt sich unter glühendrotem Leuchten zum Sieden. Später wurde von Wedekind die schon zitierte Phenylmagnesiumbromid-Chlorpikrin-Reaktion gefunden, die ein smaragdgrünes sehr helles Licht erzeugt.

4. Beziehung der Lumineszenz zur Lichtempfindlichkeit. Chemilumineszenz findet sich nicht nur besonders häufig bei solchen Stoffen, deren Reaktionen lichtempfindlich sind (z. B. autoxydablen Stoffen), sondern es sind sogar oftmals die Reaktionen lichtempfindlich gerade für die Lichtart, die sie selbst emittieren. Diese Beziehung zwischen chemischer Emission und Absorption erinnert an den Teilsatz aus dem Kirchhoffschen Gesetz, nach dem die Emission für eine bestimmte Wellenlänge dann besonders groß ist, wenn es auch die Absorption ist, ist aber als eine neue Tatsache davon wohl zu scheiden.

5. Beziehung der Helligkeit zur Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur. Chemilumineszenz ist ganz allgemein um so heller, je rascher die lichterzeugende Reaktion sich abspielt. Ob außerdem noch die Temperatur unabhängig von ihrem Einfluß auf

die Reaktionsgeschwindigkeit die Helligkeit beeinflußt, ist nicht bekannt. Existieren in einem System Stoffe, die lichtempfindlich sind gegenüber der Strahlung, die vom System erzeugt wird, so ist es nicht gleichgültig, ob man durch Wände die Strahlung zusammenhält, oder sie frei — wie etwa bei dünnen Flammen — entweichen läßt. Im letzteren Fall wäre man berechtigt, von Lichtverlustreaktionen im System zu reden, die also das symmetrische Gegenstück zu den Licht aufnehmenden, den Lichtreaktionen darstellen, und wohl in Flammen, in Lichtbogen usw., also besonders bei hohen Temperaturen eine Rolle spielen werden, während die Lichtreaktionen umgekehrt ihr Hauptgebiet in niederen Temperaturen haben. Bei der Untersuchung der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lumineszenzintensität ist zu beachten, daß man hier kaum noch mit der Temperatur des Systems in des Wortes gewöhnlicher Bedeutung rechnen darf.

6. Molekulartheoretische Bedeutung der Temperatur in lumineszierenden Systemen. Die Molekulartheorie definiert die Temperatur durch den Mittelwert der translatorischen Energie der Moleküle, die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Häufigkeit des Reaktionsereignisses. Und sie nimmt an, daß ebenso, wie für die translatorische Energie der Moleküle, so auch für die innere Energie der Moleküle ein Verteilungsgesetz, einigermaßen analog dem Maxwellschen gelte, das ein ganz bestimmtes ist für eine gegebene Molekülart, wenn nur der Mittelwert der translatorischen Energie konstant gehalten wird. Es ist klar, daß jedes Reaktionsereignis in einem System bestimmter Temperatur an der Stelle, wo es sich abspielt, wo also Moleküle miteinander reagieren, dort eine Erhöhung, beziehungsweise Herabminderung der inneren Energie (je nach dem Vorzeichen der Wärmetönung) der dort befindlichen Moleküle bedingen und so an dieser Stelle das Verteilungsgesetz um einen Betrag stören kann, der über die gewöhnlichen Abweichungen vom Mittelwert hinausgeht. Die Abweichung hinsichtlich der translatorischen Energie kann hier zunächst sehr klein sein, wird sich dann aber durch den automatischen, Ausgleich zwischen translatorischer und innerer Energie einstellen und so zu einer Temperaturänderung des Gebildes führen. Bis aber dieser Ausgleich merklich stattgefunden hat, weicht die tatsächliche Verteilung der inneren Energie auf die einzelnen Moleküle um so mehr von dem Wert ab, der ihr entsprechend dem gleichzeitigen Wert der translatorischen Energie, also der Temperatur zukäme, an je mehr Stellen im System zugleich Reaktion stattfindet. Daher versteht man unter dem Namen Temperatur für ein in lebhafter Reaktion befindliches frei ausstrahlendes Gebilde de facto etwas anderes, als man unter dem gleichen Namen für ein gleich zusammengesetztes, aber nicht reagierendes verstünde. Dem wird der Umstand entsprechen, daß ein solches nicht im chemischen Gleichgewicht — nur in diesem ist die Wärmeentwicklung in summa Null — befindliches System um so weniger genau von reiner Temperaturstrahlung erfüllt ist, je schneller die Reaktion abläuft. Die Abweichung von der reinen Temperaturstrahlung kann dabei prinzipiell in allen Teilen des Spektrums liegen. Man kann diesen Sachverhalt so ausdrücken, daß man sagt: Die Temperatur nicht im Gleichgewicht befindlicher frei ausstrahlender Systeme hat eine andere Bedeutung als die der Gleichgewichtssysteme und dies um so mehr, je schneller sie reagieren. Oder je größer die Reaktionsgeschwindigkeit, desto mehr Lumineszenz — ein Ausdruck für die bei sichtbaren Strahlungen gefundene Gesetzmäßigkeit. Dafür, daß eine bei ausreichender Geschwindigkeit sichtbar lumineszierende Reaktion bei geringer Geschwindigkeit überhaupt nicht lumineszierte, also für die Existenz eines Schwellenwerts, liegt kein experimenteller Grund vor, und eine solche Schwellenwertannahme widerspräche auch, wie die vorstehenden Ueberlegungen zeigen, gänzlich dem, was man sich, angelehnt an die Molekulartheorie, an Vorstellungen über chemische Reaktionen gebildet hat.

7. Beziehung der Lumineszenz zu Elektronenphänomenen. Diese ist zu beachten bei der Beurteilung der Elektronenphänomene bei chemischen Reaktionen. Der lichtelektrische Effekt, — bei den Alkalimetallen und bei leicht oxydablen organischen Stoffen, die zu Chemilumineszenz-Reaktionen brauchbar sind, sehr verbreitet, bei den Alkalimetallen schon durch sichtbares Licht sehr leicht hervorzurufen, — muß demnach entstehen, wenn man auf ausreichend von Ueberzügen freigehaltenen Flächen in ausreichend gasverdünntem Raum chemilumineszente Reaktionen entstehen läßt, z. B. die Einwirkung von Halogenen und ähnlichen aggressiven Gasen auf die Alkalimetalle, deren Lumineszenz schon lange bekannt ist.

Man kann sich das so vorstellen, als ob Chemilumineszenzlicht von der Reaktionsstelle auf benachbarte Elektronen einwirkt, — dann wäre die Elektronenemission ein lichtelektrischer Effekt — oder daß die gleichen Elektronen, deren Bahngeschwindigkeitsänderung zuerst das Licht erzeugte — die Aenderung rührte her vom Beginn der chemischen Reaktion am Molekül — im weiteren Verlauf der Reaktion eine so große Aenderung der Geschwindigkeit erfahren, daß sie aus dem System entweichen können. In der Tat wurde

schon frühzeitig das Auftreten von elektrischer Leitfähigkeit in Gasen, die an chemisch reagierende Systeme angrenzten, aufgefunden. Doch sind hier Effekte, ähnlich dem Lenard-Effekt, oft schwer zu vermeiden. F. Haber und G. Just fanden in neuester Zeit bei sorgfältiger Versuchsanordnung, daß Kalium-Natriumlegierung bei ihrer Reaktion mit verschiedenen aggressiven Gasen unter Anwendung geeigneter Gasverdünnung Elektronen aussenden.

Literatur. *F. Haber und G. Just, Zeitschr. f. Elektroch. 1910. S. 275 bis 279.* — *M. Trautz, Jahrb. f. Radiaktivität u. Elektronik. 4. S. 136 bis 158. 1907.*

M. Trautz.

Chemische Analyse.

Analyse und Synthese. Auf allen Gebieten chemischer Forschung (Anorganischer, Organischer, Physikalischer, Angewandter Chemie) lassen sich zwei Arbeitsrichtungen erkennen. Die eine, die analytische, sucht die Bestandteile natürlich vorkommender oder künstlich gewonnener Objekte zu ermitteln. Die andere, die synthetische, sucht Kombinationen, Verbindungen, aus den bekannten einfacheren Bestandteilen herzustellen, sei es im Hinblick auf die künstliche Gewinnung von ganz bestimmten, natürlich vorkommenden oder aus Naturprodukten isolierten Objekten; sei es, um neue, nur gemutmaßte Kombinationen zu verwirklichen. Diese Arbeitsrichtungen, die sich übrigens auch bei anderen Naturwissenschaften, in der Mathematik und Philosophie finden, sich dann aber natürlich nicht auf stoffliche Bestandteile beziehen, stehen zwar in einem gewissen Gegensatz zueinander, aber doch auch im Verhältnis der Abhängigkeit. Denn die Analyse komplizierterer Objekte, namentlich auf organischem Gebiete, kann im strengen Sinne erst dann als gelöst angesehen werden, wenn es gelingt, die Verbindung aus den einfacheren Komponenten aufzubauen. Und andererseits leuchtet es ohne weiteres ein, — und die Geschichte der Chemie bestätigt das — daß die Zahl der möglichen Kombinationen, die Aufgaben des Synthetikers, mit der Auffindung neuer Bestandteile oder neuer Kombinationsweisen, also mit jeder größeren Errungenschaft in analytischer Richtung, ganz bedeutend wachsen.

A. Anorganische Analyse.

1. Die Analyse anorganischer Stoffe, Mineralanalyse. Die Analyse anorganischer Stoffe, zuerst von Robert Boyle (1626—1691) geübt, hat sich zu einem besonderen Arbeitsgebiet entwickelt, das alle diejenigen Arbeitsmethoden pflegt, die Probleme der oben gekennzeichneten Art der Lösung näher bringen können. Der großen Bedeutung der organischen Chemie entsprechend, wird die Analyse organischer Stoffe in einem besonderen Artikel (s. unter B) behandelt. Dieser Artikel betrifft demgemäß nur die Analyse anorganischer Stoffe oder die Mineralanalyse.

Qualitative Analyse.

Bezieht sich die Ermittelung der Bestandteile nur auf die Natur derselben, so spricht man von qualitativer Analyse. Diese Aufgabe geht in der Regel der anderen und schwierigeren voraus, die vorliegt, wenn die Menge der einzelnen Bestandteile bestimmt werden soll (s. unter 10 u. 11).

2. Bestandteile. Die Zerlegung in einfachere Bestandteile wird vielfach nicht bis auf die einfachsten Komponenten, die chemischen Elemente, durchgeführt, sondern zum Teil nur bis auf einfachere Verbin-

dungen von bekannter Zusammensetzung, die durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften unzweideutig charakterisiert sind (wenn, wie bei organischen Stoffen, die Analyse bis auf die Elemente durchgeführt wird, spricht man von Elementaranalyse). Die zusammengesetzten Bestandteile brauchen übrigens nicht als solche isolier- und direkt analysierbar zu sein. Vielmehr gelten seit Begründung der Lehre von der Ionen (s. den Artikel „Ionen") die Elemente oder zusammengesetzten Radikale, die in wässeriger Lösung als Ionen auftreten können, als die eigentlichen Bestandteile, auf die man die Zusammensetzung in allen den Fällen bezieht, wenn es sich um die Untersuchung von Salzen oder Salzgemischen respektive um Verbindungen oder Gemische von Verbindungen sauren oder basischen Charakters handelt (s. auch unter 35).

3. Das Prinzip der qualitativen Analyse. Das Prinzip der qualitativen Analyse besteht in der Trennung und darauf folgenden Identifizierung der einzelnen Bestandteile durch charakteristische Reaktionen (über Abweichungen hiervon siehe unter 6, V. Gruppe). Die verschiedenen Methoden der Trennung gründen sich auf Unterschiede in physikalischen Eigenschaften, wie Dampfdruck oder Flüchtigkeit, Entladungspotential u. a., oder auf Unterschiede im chemischen Verhalten z. B. gegen Oxydations- oder Reduktionsmittel respektive gegen Stoffe, die mit einem Bestandteil (oder mit mehreren) eine schwer lösliche Verbindung geben.

4. Vorprüfung. Der eigentlichen (nassen) Analyse geht die trockene Analyse oder die Vorprüfung (s. den Artikel „Lötrohr") voraus, durch die zunächst nur Anhaltspunkte für die Ausführung der weiteren Untersuchung gewonnen werden.

Die Vorprüfung bezieht sich auf die Feststellung:

4a) des Verhaltens beim Erhitzen im Glühröhrchen; eine kleine Menge des Materials wird in einem trocknen (8 bis 10 cm langen) Glasröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase über kleiner Flamme erhitzt. Falls eine Lösung zu untersuchen ist, dampfe man eine geeignete Menge auf dem Wasserbade zur Trockne ab und verwende den Rückstand zu den Vorproben. Man beachte, daß sich hierbei, namentlich wenn eine saure Lösung vorliegt, der eine oder der andere Bestandteil verflüchtigen kann. Es kann dabei erfolgen:

α) Abgabe von Wasser (kristallwasserhaltige Salze); oft tritt gleichzeitig Schmelzen ein.

β) Bildung eines Sublimats; ein weißes Sublimat geben NH_4-salze, As_2O_3, Sb_2O_3, Hg-Salze, beim Erhitzen mit wenig festem Na_2CO_3 rot werdend; ein gelbes Sublimat kann bestehen aus As_2S_3, HgJ_2, S; ein graues bis dunkles Sublimat aus Hg, As, J.

γ) Aenderung der Farbe; bei Salzen von Schwermetallen, manchen Oxyden und organischen Verbindungen.

δ) Abgabe von flüchtigen Zersetzungsprodukten; O_2 (glimmender Span entflammt) bei Superoxyden, HgO, Nitraten, Chloraten; stechende Dämpfe (SO_2 oder SO_3) von Sulfiden, Sulfiten, Sulfaten und anderen Schwefelverbindungen; rotbraune Dämpfe (NO_2) von Nitraten oder Nitriten, (Br_2) von Bromiden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln; violette Dämpfe (J_2) von Jodiden; bittermandelölartig riechende Dämpfe (Cyan) von Cyaniden; knoblauchartig riechende Dämpfe von Arsenverbindungen; Ammoniak von NH_4-Salzen, Cyanverbindungen; empyreumatische Dämpfe von organischen Verbindungen.

4b) des Verhaltens beim Erhitzen (mit der doppelten Menge Soda gemischt) auf der Kohle vor dem Lötrohre (vgl. den Artikel „Lötrohr") in der Reduktionsflamme. Wenn nötig, mische man dem Gemenge zur Erleichterung der Reduktion etwas Kohlepulver bei. Dabei können folgende Erscheinungen auftreten.

α) Metallkörner und Beschläge.

Metallkörner ohne Beschlag können bestehen aus:

Gold gelbglänzend, duktil; Silber silberglänzend, duktil; Zinn silberglänzend, duktil; leicht schmelzbar; Kupfer rote Massen; Kobalt, Nickel, Eisen bilden graue Massen, sind magnetisch.

Metallkörner mit Beschlag können bestehen aus:

Antimon silberglänzend, spröde, Beschlag weiß; Wismut spröde, Beschlag braungelb; Blei silberglänzend, duktil, Beschlag gelb.

Beschläge ohne Metallkorn können bestehen aus:

As_2O_3, weiß (Knoblauchgeruch!), CdO, braun, MgO, weiß (kein eigentlicher Beschlag), ZnO, weiß, in der Hitze gelb. — Man beachte, daß Holzkohle meistens einen weißen bis braunen Anflug hinterläßt, der bisweilen als Beschlag angesehen wird: Ein Beschlag kann vertrieben werden.

β) Grüne oder gelbe Schmelzen. Sie können bei Gegenwart von Mangan- oder Chrom- oder Schwefelverbindungen auftreten. Sicherer erkennt man jedoch Schwefelverbindungen durch die sogenannte Heparprobe, die auf der Bildung von Natrium-(poly-)sulfid beruht. Man bringe dazu einen Teil des Reaktionsprodukts auf eine blanke Silbermünze und befeuchte mit wenig Wasser. Schwarzer bis brauner Fleck (Ag_2S) zeigt Schwefelverbindungen an. Man beachte, daß Leuchtgas bisweilen H_2S enthält und verwende daher in zweifelhaften Fällen eine Kerze oder Spiritusflamme.

γ) Weiße ungeschmolzene Massen. Sie geben nach Befeuchten mit Kobaltnitratlösung und erneutem Erhitzen in der Oxydationsflamme charakteristische Färbungen: graue Massen die Oxyde der alkalischen Erden; fleischfarbige Massen Magnesiumoxyd; blaue Massen Aluminiumoxyd; man beachte, daß auch Borate, Phosphate und Silikate blaue Massen geben können.

4c) der Farbe, die das Material der Salzperle erteilt.

Man entwässere an einem zu einer Oese gebogenen Platindraht etwas Borax und schmelze ihn zu einer durchsichtigen Perle. Die folgenden Angaben von O. Lutz (Z. f. analyt. Ch. 47, 1, 1908) beziehen sich auf die kalte Boraxperle.

Farbe in der kalten Oxydationsperle	bei Verbindungen, die enthalten	Farbe in der kalten Reduktionsperle
farblos	Zinn (m-Kupferboraxglas)[1]	karminrot bis trübe rotbraun
rötlichbraun	Nickel	trübe karmingrau, purpur- oder violettgrau
orangebraun, bräunlichgelb grünlichgelb	Eisen	blaugrün
gelbgrün	Chrom	blaugrün bis grasgrün
blau (violettstichig)	Kobalt	wenig charakteristisch
blau	Kupfer	karminrot bis trübe rotbraun.

Kieselsäure und Silikate geben ein sogenanntes Skelett. Leicht reduzierbare Metalle (wie Ag, Pb, Bi, Cd) geben graue Reduktionsperlen. — Weniger geeignet ist das „Phosphorsalz" $Na(NH_4)HPO_4$.

4d) Der Flammenfärbung.

Am Oehr eines vorher gut ausgeglühten Platindrahts wird etwas festes Material oder ein Tropfen der Lösung aufgenommen, die Lösung langsam verdampft und der Rückstand am Draht (oder das aufgenommene Material) im Schmelzraum der Bunsenflamme erhitzt. Auch die sogenannte Beckmannschen Zerstäuber eignen sich zur Erzeugung gefärbter Flammen. Es kann ausgesandt werden:

gelbes Licht von flüchtigen Natriumsalzen, rotgelbes Licht von Calciumsalzen, rotes Licht von Strontium- und Lithiumsalzen, blauviolettes Licht von Kaliumsalzen, grünes Licht von Bariumsalzen, Borsäure, Kupfersalzen, fahlblaues Licht von Blei-Arsen- und Antimonverbindungen.

Die Schwermetallsalze können die Farbe des Lichts beeinträchtigen. Sicherer geht man bei Betrachtung des ausgesandten Lichts durch ein Spektroskop (vgl. den Artikel „Spektralanalyse"); die einzelnen Elemente sind durch bestimmte Linien charakterisierbar (s. z. B. S. 319).

4e) Zur Vorprüfung auf Säuren überzeuge man sich von dem Verhalten

α) gegenüber verdünnter H_2SO_4. Es können abgegeben werden:

CO_2 (trübt $Ba(OH)_2$-Lösung)[2] von Carbonaten; HCN von Cyaniden; SO_2 (riecht stechend) von Sulfiten oder Thiosulfaten; braune Dämpfe von Nitraten; gelbe, braune oder violette Dämpfe von Chloriden, Bromiden oder Jodiden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln; H_2S von Sulfiden; Essigsäure von Acetaten; HClO von Hypochloriten; Sauerstoff von Superoxyden der Alkalien und alkalischen Erden.

β) gegenüber konz. H_2SO_4. Zu einer kleinen Menge des Materials gebe man zunächst einige Tropfen verdünnter H_2SO_4 und nach Aufhören der Wirkung einige ccm konz. H_2SO_4; es können entweichen — eventuell erst nach Erwärmen:

HCl (riecht stechend, trübt $AgNO_3$ am Glasstab) von Chloriden; HF (trübt feuchten Glasstab) von Fluoriden und Fluorsilikaten; SO_2 (riecht stechend) von Sulfiten und Thiosulfaten; Essigsäure von Acetaten; Chlor von Chloriden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln; gelbes Chlordioxyd (leicht zersetzlich!) von Chloraten; gelbe Dämpfe (Br_2 neben HBr) von Bromiden; violette Dämpfe (J_2 neben HJ) von Jodiden; braune Dämpfe (NO_2 resp. N_2O_4) von Nitriten oder Nitraten, Sauerstoff von Chromaten, Permanganaten, Superoxyden; CO_2 von Carbonaten und Oxalaten, CO von Oxalaten, Tartraten, Cyaniden.

γ) gegenüber Alkohol und Schwefelsäure:

Acetate geben mit Alkohol und konzentrierter H_2SO_4 (gleiche Volume!) nach einigen (5 bis 10) Minuten obstartigen Geruch (Essigsäureaethylester); man stelle den Versuch in einem Reagensglase an, das man lose verschließt und mache in zweifelhaften Fällen einen Kontrollversuch mit einem Acetat; Borate geben mit viel (5 bis 10 ccm Alkohol (besser Methylalkohol) und wenig (5 bis 10 Tropfen) H_2SO_4 Borsäureester, der mit grüngesäumter Flamme brennt. Täuschungen durch Barium- oder Kupfersalze lassen sich bei geeigneter Ausführungsweise leicht vermeiden.

Im allgemeinen ist bei der Bewertung der Ergebnisse der Vorprüfung zu beachten, daß die für einen Bestandteil charakteristischen Erscheinungen durch die nicht abgetrennten Stoffe verdeckt oder abgeschwächt werden können. Demgemäß wird die maßgebliche Entscheidung (bis auf Ausnahmen: Borate, Carbonate, und Fluoride) in der Regel auch erst durch die nasse Untersuchung erbracht.

5. Die nasse Analyse. Die nasse Analyse gliedert sich in die Untersuchung auf Kationen (Metalle und metallähnliche Radikale) und auf Anionen (Säurereste). Es mag zunächst vorausgesetzt werden, daß eine

[1]) 1 Teil Cu in 1200 $Na_2B_4O_7$.

[2]) Man beachte, daß $Ba(OH)_2$ auch von HCN und SO_2 getrübt werden kann.

Lösung vorliegt oder daß es sich um Substanzen handelt, die durch Wasser oder verdünnte Säuren in Lösung gebracht werden. Auf die Fälle, daß das Material durch besondere Maßnahmen in Lösung zu bringen ist, wird in Abschnitt 8 eingegangen. Ob man zum Lösen, wenn Wasser allein nicht zum Ziele führt, zweckmäßiger Salz- oder Salpetersäure anwendet, ist am einfachsten durch einen Versuch zu entscheiden. Wenn kein Unterschied zu bemerken ist, bevorzugt man Salzsäure (wobei dann natürlich die Prüfung auf die I. Gruppe, s. unter 7, fortfällt), weil bei Anwendung von Salpetersäure eher Störungen auftreten können. Man verwendet in der Regel etwa 1 g festes Material und löst dasselbe zu etwa 50 ccm in destilliertem Wasser und, wenn nötig, unter Zusatz von möglichst wenig Säure.

6. Untersuchung auf Kationen. Wegen der geringen Unterschiede in den Eigenschaften verwandter Kationen ist es nicht möglich, die einzelnen Bestandteile direkt nacheinander von den etwa vorhandenen übrigen zu trennen, sondern man scheidet zunächst Gruppen verwandter Kationen ab und trennt danach die Bestandteile einer Gruppe voneinander. Zur Erreichung dieses Zieles sind verschiedene „Analysengänge" ausgearbeitet worden. Im folgenden wird nur ein derartiges Verfahren beschrieben, das sich nur auf die häufigeren Bestandteile bezieht. Für die Ermittelung seltener Kationen sei auf die Arbeiten von A. A. Noyes und W. C. Bray (Journ. amer. Chem. Soc. seit 1907) verwiesen.

Die Gruppenreagentien, die nacheinander zur Anwendung gelangen, sind: I. Gruppe Salzsäure, II. Gruppe Schwefelwasserstoff, III. Gruppe Ammoniumsulfid, IV. Gruppe Ammoniumcarbonat. Die V. Gruppe umfaßt die durch diese Stoffe nicht fällbaren Kationen ($Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$).

Zur Erhöhung der Uebersichtlichkeit werden bei der Beschreibung des Analysenganges die folgenden Abkürzungen benutzt: **N** für Niederschlag, **F** für Filtrat, **L** für Lösung, **R** für Rückstand, **Id** für Identitätsreaktion. Durch römische Zahlen, die den Abkürzungen am Fuße beigefügt sind, werden die Gruppen bezeichnet; arabische Zahlen dienen zur Unterscheidung der verschiedenen Niederschläge usw. innerhalb einer Gruppe.

Bei Reagentien, die, wie H_2S, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$, wieder zu vertreiben sind, überzeuge man sich immer durch einen Vorversuch mit einem kleinen Teile der zu prüfenden Lösung, ob Bestandteile der betreffenden Gruppe überhaupt vorhanden sind. Eventuell sieht man von der Anwendung des Gruppenreagens ab.

I. Gruppe. Fällungsmittel: Salzsäure. Die bereitete Lösung wird in kleinen Portionen mit verdünnter HCl versetzt bis keine Fällung mehr entsteht. N_I kann bestehen aus AgCl, HgCl, P_2bCl. N_I wird nach Waschen mit wenig H_2O mit heißem H_2O ausgezogen → F_1 + eventuell R_1. $F_1 + H_2SO_4$ → eventuell weiße Fällung (N_1: $PbSO_4$); **Id** für $Pb^{\cdot\cdot}$. $R_1 + NH_4OH$ → F_2 + eventuell R_2, schwarz: $NH_2HgCl + Hg$; **Id** für $Hg^{\cdot}$. $F_2 + HNO_3$ (bis zur sauren Reaktion) eventuell N_3 weiß, AgCl; **Id** für $Ag^{\cdot}$.

II. Gruppe. Fällungsmittel: Schwefelwasserstoff. F_I wird mit H_2S gesättigt. — Die Kationen, die dadurch gefällt werden sollen, sind II_A: $Hg^{\cdot\cdot}$ ($Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$) $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, ferner II_B: die Ionen von As, Sb und Sn. — Die Vollständigkeit der Fällung dieser Ionen hängt in ausgesprochener Weise von der Konzentration der Säure ab, die beim Lösen oder bei der Prüfung auf die I. Gruppe zugesetzt worden ist. Ein Zuviel an Säure bewirkt, daß die leichter löslichen und damit durch Säuren leichter zersetzbaren Sulfide (CdS, SnS) unvollständig oder gar nicht gefällt werden (siehe auch unter 33). Wenn es an Säure fehlt, ist andererseits zu gewärtigen, daß die Kationen, im besonderen $Zn^{\cdot\cdot}$, deren Sulfide erst in der III. Gruppe gefällt werden sollen, schon in der II. Gruppe ausfallen. Eine geeignete Säurekonzentration liegt vor, wenn die Lösung etwa $^1/_4$ n. (an HCl) = 1% ist. Enthält die Lösung von vornherein mehr Säure, oder ist infolge reichlicher Sulfidfällung viel Säure entstanden, so verdünne man F_{II} auf das 2 bis 3-fache Volumen und sättige von neuem mit H_2S. Ein etwa entstehender Niederschlag wird mit N_{II} vereinigt.

Der Niederschlag wird mit warmen H_2S-Wasser ausgewaschen. Falls nur ein feinkörniger, gelblichweißer Niederschlag (Schwefel, bei Gegenwart von Oxydationsmitteln) entstanden ist, kann die weitere Untersuchung unterbleiben. Ein flockiger Niederschlag kann bestehen aus den Sulfiden der Metalle

A. Der Kupfergruppe:	HgS, schwarz	PbS, schwarz	Bi_2S_3, braunschwarz	CuS, schwarz	CdS. gelb	
B. Der Zinngruppe:	As_2S_3, resp. As_2S_5, gelb		Sb_2S_3, Sb_2S_5, orangerot		SnS, braun	SnS_2. gelb

Die Untersuchung von N_{II} ist alsbald auszuführen, da infolge Aufnahme von Luftsauerstoff Veränderungen in der Zusammensetzung eintreten können, die den „Gang" stören.

Prüfung auf die Metalle der Zinngruppe. Ein kleiner Teil von N_{II} wird mit einigen ccm gelbem Ammoniumsulfid (=$(NH_4)_2S$ + 2% S) erwärmt. Bei vollständiger Auflösung wären nur Sulfide der Zinngruppe zugegen. Dann kann die Hauptmenge von N_{II} direkt wie N_I (siehe unten) verarbeitet werden. Sonst wird von dem Rückstand abfiltriert, das Filtrat

mit HCl angesäuert und durchgeschüttelt. Wenn Gruppe **IIB** vorliegt, tritt eine flockige (gelbe oder rote Abscheidung ein, wenn nicht, so ist die Abscheidung milchig weiß (Schwefel).

Schema für die Untersuchung von **NII**.

NII + [$(NH_4)_2S$ + S] ↗ **RA** + HNO_3 (ev. HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS)
- ↗ R_1 (ev. HgS) + HCl + HNO_3 → **L** + $SnCl_2$: ev. weißes HgCl oder graues Hg (**Id für Hg**)
- ↘ L_2 (nach Eindampfen) − H_2O
  - ↗ R_3, wie N_6 (auf **Bi**)
  - ↘ F_4 + H_2SO_4
    - ↗ ev. weißes $PbSO_4$ (**Id für Pb**)
    - ↘ F_5 + NH_3
      - ↗ N_6 + HNO_3 + H_2O + KCl: weißes BiOCl (**Id für Bi**)
      - ↘ F_7 a) + $C_2H_4O_2$ + $K_4Fe(CN)_6$: rotbraune Fällung oder rote Färbung (**Id für Cu**) b) + H_2S (ev. nach Zusatz von KCN): gelbe Fällung (**Id für Cd**)

NII + [$(NH_4)_2S$ + S] ↘ **FB** (ev. AsS_4''', SbS_4''', SnS_3'') + HCl → **NB** + $(NH_4)_2CO_3$
- ↙ F_1 + HCl: gelbes As_2S_3 (**Id für As**)
- ↘ R_2 + HCl + $KClO_3$ → L_3
  - a) + Sn auf Pt-Blech: schwarzer Metallfleck, (**Id für Sn**)
  - b) nach Erhitzen mit Eisendraht + $HgCl_2$: weißes HgCl (**Id für Sn**)

Nähere Beschreibung der Untersuchung von **NII**. Bei positivem Ausfall des Vorversuchs wird die Hauptmenge von **NII** mit 20 bis 30 ccm $(NH_4)_2S + S$ erwärmt, der Rückstand (**RA**) abfiltriert. **RA** wird nach Auswaschen mit warmem H_2S-Wasser auf Hg, Pb, Bi, Cu und Cd untersucht, **FB** auf As, Sb, Sn.

RA resp. **NII** (wenn die Behandlung mit $(NH_4)_2S + S$ unterblieben ist) wird einige Minuten mit 15 bis 25 ccm verdünnter HNO_3 zum Sieden erhitzt. Der etwa bleibende Rückstand (R_1) wird von der erhaltenen Lösung (L_2) durch Filtrieren getrennt.

R_1 wird mit 3 bis 5 ccm konzentrierter HCl + HNO_3 (3 : 1) erhitzt, die Lösung bis zur Vertreibung der farbigen Dämpfe erwärmt und mit (eventuell klar filtrierter) Stannochloridlösung versetzt: weißes HgCl oder graues Hg (**Id für Hg**).

L_2 wird fast zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wenig (10 bis 20 ccm) H_2O aufgenommen. Bei unvollständiger Auflösung wird R_2 abfiltriert und wie N_6 (siehe unten) auf Bi untersucht. Das Filtrat F_3 (resp. L_2) wird mit 20 bis 30 Tropfen verdünnter H_2SO_4 versetzt: weiße körnige Abscheidung ($PbSO_4$), löslich nach Abfiltrieren in Ammoniumacetatlösung und daraus als $PbCrO_4$ mit $K_2Cr_2O_7 + NH_3$ fällbar (**Id für Pb**).

Das Filtrat von $PbSO_4$ (F_5) wird mit verdünntem NH_3 versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Ein etwa entstehender weißer Niederschlag (N_6) wird nach Erwärmen abfiltriert, ausgewaschen und in wenig warmer verdünnter HNO_3 gelöst. Zur Lösung wird verdünntes NH_3 gegeben, bis eine geringfügige Abscheidung entsteht. Durch einige Tropfen verdünnte HNO_3 wird dieselbe wieder gelöst, die Lösung auf das mehrfache Volumen verdünnt. Falls sie dabei klar bleibt, werden noch einige ccm KCl oder NaCl-Lösung zugesetzt: weiße Abscheidung von BiOCl (**Id für Bi**).

Das Filtrat von der Fällung mit Ammoniak (F_7) sieht, wenn Cu in größerer Menge vorhanden ist, blau aus. Von einer farblosen oder nicht ausgesprochen blauen Lösung wird ein Teil mit Essigsäure angesäuert und mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung versetzt: (**Id für** $Cu^{\cdot\cdot}$) rotbraune Fällung oder rote Färbung.

Ein anderer Teil wird mit H_2S auf $Cd^{\cdot\cdot}$ geprüft. Falls $Cu^{\cdot\cdot}$ zugegen, wird zuvor KCN-Lösung zugesetzt bis zur Entfärbung: (**Id für** $Cd^{\cdot\cdot}$) gelbe, flockige Abscheidung von CdS.

Verarbeitung des Auszugs mit $(NH_4)_2S$ + S. **FB** wird in kleinen Portionen mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Ein großer Ueberschuß von Säure ist jedoch zu vermeiden. Durch Erwärmen und Schütteln kann das Zusammenflocken befördert werden. Der Niederschlag (**NB**) wird abfiltriert und mit heißem H_2O + 1% NH_4Cl ausgewaschen.

NB kann bestehen aus As_2S_5, Sb_2S_5 und SnS_2 (eventuell CuS). Zur Untersuchung auf As wird **NB** resp. **NII**, wenn **IIA** fehlt, mit einer etwa 10% Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ (ohne Zusatz von NH_3 bereitet!) etwa 10 Minuten lang unter zeitweiligem Erwärmen auf etwa 40° behandelt. Von dem dabei bleibenden Rückstande (R_1) wird abfiltriert. Das Filtrat F_2 wird mit verdünnter HCl versetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt: (**Id für As**) rein gelbe flockige Abscheidung. Wenn Zweifel bestehen, wird ein Teil durch Erwärmen mit konzentrierter HNO_3 in Arsensäure übergeführt. Nach Vertreiben des Ueberschusses von HNO_3 wird auf das mehrfache Volumen verdünnt, eventuell filtriert, das Filtrat mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion und mit Magnesiamischung (= $MgSO_4$ oder $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$) versetzt: weißer kristallisierter Niederschlag, $MgNH_4AsO_4$, zeigt **As** an.

R_1 wird mit einigen ccm konzentrierter HCl unter Zusatz von wenig $KClO_3$ erwärmt. Nach Vertreiben des entwickelten Chlors durch mäßiges Erwärmen wird die Lösung (L_3) geprüft:

auf **Sb**. Einige Tropfen von L_3 werden auf Platinblech gebracht, in die Flüssigkeit ein Stück Zinn (Stanniol) getaucht so, daß es das Platin berührt: schwarzer Metallfleck (**Id für Sb**). Cu gibt eine rotbraune Abscheidung. In zweifelhaften Fällen wird der Fleck mit einigen Tropfen $(NH_4)_2S + S$ in Lösung gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad verdampft Roter Rückstand: **Id für Sb**.

Zur Prüfung auf **Sn** wird ein Teil von L_3 5 bis 10 Minuten mit Eisendraht erhitzt. Von dem Metall (Fe eventuell Sb) wird abfiltriert. Das

Filtrat zu $HgCl_2$-Lösung gegeben. Weiße (HgCl) oder graue (Hg) Fällung zeigt **Sn** an (**Id**).

III. Gruppe. Fällungsmittel: farbloses Ammoniumsulfid, am besten frisch bereitet durch Sättigen einer Portion NH_3 mit H_2S und Zugeben eines gleichen Volumens NH_3. Man stelle zunächst mit einem kleinen Teil von **FII** einen Vorversuch an. Bei positivem Ausfall wird der übrige Teil nach Erwärmen auf 50 bis 60° mit NH_3 bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und dann tropfenweise mit $(NH_4)_2S$. Eine neutral regierende Lösung, zu der man kein NH_3 hinzuzugeben braucht, wird (vor dem Fällen) mit 5 bis 10 ccm NH_4Cl-Lösung versetzt. Durch Schütteln wird das Zusammenflocken befördert. Wenn der Niederschlag durchgeht, setze man je 5 ccm NH_3 und Essigsäure (von gleicher Konzentration) zu und koche einige Minuten. Der Niederschlag (**NIII**) wird mit warmem H_2O und etwas $(NH_4)_2S$ gewaschen. **NIII** kann enthalten:

die Hydroxyde: $Al(OH)_3$, (weiß) $Cr(OH)_3$ (grün),

die Sulfide FeS (schwarz), CoS (schwarz), NiS (schwarz), MnS (fleischrot), ZnS (weiß),

ferner Oxalate und Phosphate von Ba, Sr, Ca und Mg.

Schema für die Untersuchung von **NIII**.

NIII + HCl →

- **F_2** ($Al^{\cdots}$ $Cr^{\cdots}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ $Fe^{\cdot\cdot}$ $Mn^{\cdot\cdot}$) + KOH →
  - **F_3** (CrO_4'', AlO_3''', ZnO_2'')
    - a) **F_3** + H_2O_2: blaue Ueberchromsäure (**Id** für **Cr**).
    - b) **F_3** + Na . $C_2H_3O_2$ nach Kochen: weiße flockige Fällung, $Al(OH)_2.C_2H_3O_2$ (**Id** für **Al**). Filtrat davon + $C_2H_4O_2$ + H_2S: weiße Fällung, ZnS (**Id** für **Zn**).
  - **R_4** $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$.
    - a) **R_4** + HCl + NH_4SCN: rote Färbung $Je(SCN)_3$ (**Id** für **Fe**).
    - b) **R_4** mit Na_2CO_3 + KNO_3 dunkelgrüne Schmelze, oder, mit PbO_2 + HNO_3 gekocht, rote Lösung (**Id** für **Mn**).
- **R_1** (CoS, NiS) + HCl + HNO_3 → **L**.
  - a) **L** + KNO_2: $K_3Co(NO_2)_6$ oder **L** + C_2H_5OH + NH_4SCN: blaue Färbung (**Id** für **Co**)
  - b) Filtrat von $K_3Co(NO_2)_6$ oder, wenn Co fehlt, **L** + KOH: grüne Fällung $Ni(OH)_2$, oder **L** + NH_3 + Dimethylglyoxim: roten volum. Niederschlag (**Id** für **Ni**).

Nähere Beschreibung der Untersuchung von **NIII**. Auf die Gegenwart von Oxalaten resp. Phosphaten der Erdalkalimetalle ist dabei nicht Bezug genommen; siehe darüber Spezialwerke über qualitative Analyse.

NIII wird ohne Verzug mit 15 bis 25 ccm kalter, verdünnter HCl behandelt. Der dabei eventuell bleibende schwarze Rückstand (**R_1**) ist auf Co und Ni zu untersuchen (siehe unten). Das Filtrat **F_2** wird erhitzt, bis der H_2S ausgetrieben ist. Nach Erkalten wird solange KOH zugesetzt als noch ein Niederschlag entsteht und noch 10 bis 20 ccm mehr (zum Auflösen der Hydroxyde von Al, Cr, Zn) eventuell nur soviel, bis vollständige Auflösung eingetreten ist. Zu dem Gemisch wird ohne weiteres in kleinen Portionen Bromwasser oder H_2O_2 (3 %) gegeben, bis keine sichtbare Veränderung mehr eintritt. Durch Erwärmen wird die Reaktion befördert. Das Erwärmen ist nach Oxydation mit H_2O_2 fortzusetzen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Lösung (**F_3**) und Rückstand (**R_4**), der aus $Fe(OH)_3$ und $MnO(OH)_2$ bestehen kann, werden durch Filtrieren getrennt.

F_3 ist zu untersuchen auf **Cr**, **Al** und **Zn**, die gegebenenfalls als CrO_4'', AlO_3''' resp. ZnO_2'' in der Lösung vorhanden sind. — Zur Prüfung auf CrO_4'' wird ein Teil von **F_3** mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und tropfenweise H_2O_2 dazu gegeben. Blaufärbung (Ueberchromsäure), die beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht, zeigt Cr an (**Id**). Wenn nach Oxydation mit Bromwasser beim Ansäuern mit H_2SO_4 Braunfärbung (Brom) eintritt, wird erhitzt bis auf weiteren Zusatz von etwas Säure keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Vor Zugabe des H_2O_2 muß abgekühlt werden.

Prüfung auf Al und Zn. Ein anderer Teil von **F_3** wird mit HCl eben angesäuert. Danach wird NH_3 zugegeben, bis ein geringer Niederschlag entsteht. Dieser wird in möglichst wenig HCl gelöst. Nach Verdünnen auf etwa 50 ccm und Zusatz von 10 bis 20 ccm Na-Acetat-Lösung wird einige Minuten lang zum Sieden erhitzt. Bei Gegenwart von **Al** tritt weiße flockige Abscheidung von Al-Oxyacetat (**Id**) ein. Man überzeuge sich, daß die Flüssigkeit über dem Niederschlag Lackmuspapier rötet! — In das Filtrat vom Al-Niederschlag wird nach Zugabe von 10 bis 20 ccm Essigsäure H_2S eingeleitet. Wenn **Zn** vorhanden, tritt alsbald Abscheidung von weißem ZnS ein. Bei sehr schwachen Trübungen, oder, wenn die Möglichkeit vorliegt, daß die Trübung von abgeschiedenem Schwefel herrührt (wie bei unvollständiger Entfernung des zur Oxydation benutzten H_2O_2) überzeuge man sich, ob die Trübung auf Zusatz von HCl (wenigstens teilweise) in Lösung geht.

Von **R_4** wird ein Teil in HCl gelöst und zu der Lösung NH_4SCN-Lösung gegeben: blutrote Färbung $Fe(SCN)_3$, **Id** für **Fe**.

Zur Prüfung auf **Mn** wird ein Teil vor **R_4** mit Na_2CO_3 und KNO_3 geschmolzen: dunkelgrüne Schmelze (Manganat); oder ein Teil von **R_4** wird mit konzentrierter HNO_3 und etwas PbO_2 einige Minuten erhitzt: violettrote Flüssigkeit (Permanganat), **Id** für **Mn**.

Zur Untersuchung von **R_1** auf **Co** und **Ni** wird **R_1** mit 3 bis 5 ccm konzentrierter HCl unter Zusatz von wenig konzentrierter HNO_3 in Lösung gebracht. Die gasförmigen Reaktionsprodukte (Cl_2, NOCl) werden durch Erwärmen vertrieben. Nach Verdünnen auf 10 bis 20 ccm wird der abgeschiedene Schwefel abfiltriert. Ein Teil der

so erhaltenen Lösung (**L**) wird zur Prüfung auf Co mit Na_2CO_3-Lösung versetzt, bis ein Niederschlag entsteht; durch Essigsäure wird derselbe wieder in Lösung gebracht und die Flüssigkeit mit einer konzentrierten Lösung von KNO_2 versetzt: Gelbe Fällung, $K_3Co(NO_2)_6$ (entsteht langsam!) **Id** für **Co**. — Oder ein Teil von **L** wird mit NH_4SCN und Alkohol versetzt: blaue Färbung zeigt Co an.

Zur Prüfung auf **Ni** wird das Filtrat von der Fällung des Co als $K_3Co(NO_2)_6$ mit KOH erwärmt; apfelgrüne Fällung zeigt **Ni** an. Man beachte, daß die vollständige Abscheidung des $K_3Co(NO_2)_6$ längere Zeit (mehrere Stunden) in Anspruch nimmt. Durch Sättigen von L (vor Zugabe des KNO_2) mit KCl kann die Abscheidung sehr beschleunigt werden. — Bequemer ist die Prüfung mit Dimethylglyoxim (nach Tschugaeff) weil Co nicht entfernt zu werden braucht. Bei Gegenwart selbst sehr kleiner Mengen Ni tritt nach Erwärmen mit etwas festem Dimethylglyoxim zu der ammoniakalischen oder mit Essigsäure versetzten Lösung eine charakteristische rote Abscheidung ($NiC_8H_{14}N_4O_4$) ein; **Id** für **Ni**. Starke Säuren verhindern die Abscheidung.

IV. Gruppe. Fällungsmittel: Ammoniumcarbonat. **FIII** wird auf 20 bis 30 ccm eingedampft. Durch Zugabe von einigen ccm verdünnter HCl kann die Zersetzung des Sulfids und die Vertreibung des H_2S befördert werden. Man vermeide aber einen größeren Ueberschuß von Säure. Etwa ausgefallener Schwefel wird abfiltriert. Man achte darauf, ob sich in dem Gefäß, das zur Aufbewahrung von **FIII** diente, eine feinkörnige, am Glase haftende Abscheidung gebildet hat. Diese wäre eventuell mit etwas HCl in Lösung zu bringen und die Lösung der übrigen Flüssigkeit hinzuzufügen. Auch eine nicht mit $(NH_4)_2S$ behandelte Lösung wird eingedampft. Zusatz von HCl ist, wenn sie nicht alkalisch reagiert, überflüssig.

Die so vorbereitete Flüssigkeit wird mit NH_3 alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösung versetzt (solange noch eine Fällung entsteht und noch 5 bis 10 ccm mehr). Vor dem Filtrieren läßt man unter öfterem Durchmischen 10 bis 15 Minuten über dem Sparbrenner stehen (längeres Kochen ist zu vermeiden!).

Das Ausbleiben einer Fällung darf nicht als Kriterium dafür angesehen werden, daß $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ nicht vorhanden seien, weil Ammonsalze die Fällung der Carbonate von Ba, Sr resp. Ca durch $(NH_4)_2CO_3$ verhindern können. Man muß sich vielmehr bei negativem Ausfall überzeugen, ob ein kleiner Teil der Flüssigkeit mit verdünnter H_2SO_4, ein anderer mit $(NH_4)_2C_2O_4$ und NH_3 (bis zur alkalischen Reaktion!) eine Fällung gibt. Wenn das der Fall ist, muß die bis zur Fällung vorbereitete Flüssigkeit zur Trockne gedampft und die Ammonsalze müssen abgeraucht werden. Am zweckmäßigsten verfährt man so, daß man eine kleine Probe vor der Fällung mit $(NH_4)_2CO_3$ prüft, ob Fällungen mit H_2SO_4 resp. $(NH_4)_2C_2O_4+NH_3$ eintreten. Bei negativem Ausfall erübrigt sich die Fällung mit $(NH_4)_2CO_3$. Bei positivem Ausfall stelle man mit einem kleinen Teil der Flüssigkeit fest, ob $(NH_4)_2CO_3$ einen Niederschlag gibt. Ist das nicht der Fall, so wird der übrige Teil der Flüssigkeit zur Trockene gedampft und der Rückstand auf dem Asbestteller erhitzt, bis keine Dämpfe (Ammonsalze) mehr entweichen. Der Rest wird mit wenig Wasser und einigen Tropfen HCl ausgezogen und die so gewonnene Lösung nach Filtrieren zur Fällung mit $(NH_4)_2CO_3$ verwendet.

Untersuchung von **NIV** auf **Ba**, **Sr** und **Ca**.

NIV wird gewaschen und in wenig warmer Essigsäure gelöst (**L_1**). Ein kleiner Teil von **L_1** wird mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung auf $Ba^{\cdot\cdot}$ geprüft. Bei positivem Ausfall wird $Ba^{\cdot\cdot}$ auch aus dem übrigen Teil von **L_1** durch $K_2Cr_2O_7$ unter Zusatz von einigen ccm $Na\text{-}C_2H_3O_2$-Lösung gefällt. Das Filtrat von $BaCrO_4$, **F_1** (das rotgelb aussehen muß), wird zum Sieden erhitzt und wie **FIII** mit $(NH_4)_2CO_3$ im Ueberschuß versetzt (solange **F_2** sauer reagiert, erfolgt Aufbrausen). Der erhaltene Niederschlag N_3, der $SrCO_3$ und $CaCO_3$ bestehen kann, wird abfiltriert, und in wenig Essigsäure gelöst (**L_2**).

Zur Untersuchung auf **$Sr^{\cdot\cdot}$** wird eine Probe von **L_2** mit dem gleichen Volumen Gipswasser ($CaSO_4$-Lösung) versetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Wenn $Sr^{\cdot\cdot}$ zugegen, tritt innerhalb einer Minute eine feinkörnige Abscheidung, $SrSO_4$, ein (**Id** für **Sr**).

Ist kein $Sr^{\cdot\cdot}$ vorhanden, so kann der andere Teil von **L_2** direkt mit $(NH_4)_2C_2O_4+NH_3$ (bis zur alkalischen Reaktion) auf **Ca** geprüft werden: feinkörnige, weiße Abscheidung, CaC_2O_4, **Id** für **Ca**. Bei Anwesenheit von $Sr^{\cdot\cdot}$ wird der andere Teil von **L_2** 15 bis 20 Minuten lang mit verdünnter H_2SO_4 oder K_2SO_4-Lösung gekocht. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, das klare Filtrat wie oben beschrieben auf $Ca^{\cdot\cdot}$ untersucht.

V. Gruppe. **FIV** ist noch zu untersuchen auf **$Mg^{\cdot\cdot}$**, **$K^{\cdot}$** und **$Na^{\cdot}$**. Ein kleiner Teil von **FIV** wird zur Prüfung auf $Mg^{\cdot\cdot}$ mit Na_2HPO_4-Lösung und eventuell NH_3 (bis zur deutlich alkalischen Reaktion) versetzt. Bei positivem Ausfall (Trübung) ist zunächst durch Prüfen eines anderen Teils von **FIV** mit H_2SO_4 resp. $(NH_4)_2C_2O_4+NH_3$ festzustellen, ob **FIV** tatsächlich frei von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ resp. $Ca^{\cdot\cdot}$ ist. — Entsteht im einen oder anderen Falle eine Trübung ($BaSO_4$ resp. SrC_2O_4 oder CaC_2O_4), so wird der übrige nicht zur Prüfung auf $Mg^{\cdot\cdot}$ verwendete Teil von **FIV** ebenfalls mit H_2SO_4 resp. $(NH_4)_2C_2O_4$ behandelt. Das dann von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ resp. $Ca^{\cdot\cdot}$ freie Filtrat (**FIV′**) wird nochmals mit $Na_2HPO_4+NH_3$ auf $Mg^{\cdot\cdot}$ geprüft. Weiße, nach einiger Zeit kristallinisch werdende Abscheidung ($MgNH_4PO_4$) zeigt $Mg^{\cdot\cdot}$ an (**Id** für **$Mg^{\cdot\cdot}$**). Die weitere Behandlung des Restes von **FIV′** hängt davon ab, ob $Mg^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist.

a) Falls kein **Mg** zugegen ist, wird der übrige nicht zur Prüfung auf $Mg^{\cdot\cdot}$ verwendete Teil von **FIV′** zur Trockne gedampft und der Verdampfungsrückstand zur Vertreibung der NH_4-Salze auf dem Asbestteller unter zeitweiligem Durchmischen mit dem Glasstabe erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der dabei bleibende Rest wird in wenig (3 bis 5 ccm) Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung, die neutral reagieren soll, dient zur Prüfung auf $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$. Zur Untersuchung auf $K^{\cdot}$ wird die eine Hälfte mit Weinsäure und Na-Acetat-Lösung (tropfenweise) versetzt und das Gemisch kräftig geschüttelt. Bei Anwesenheit von $K^{\cdot}$ entsteht alsbald eine kristallinische Abscheidung ($KH\text{-}C_4H_4O_6$, Weinstein; **Id** für **$K^{\cdot}$**). Sicherer geht man, wenn man die Lösung (aus der die Ammonsalze vertrieben

sind) mit einigen Tropfen einer (etwa 5%) Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und etwas Alkohol versetzt. Gegebenenfalls entsteht eine gelbe, kristallinische Abscheidung **Id** für **K**˙).

Auf **Na** prüft man mit einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumantimonat (Kal. stibicum). $Na^{\cdot}$ gibt damit einen körnig-kristallinischen Niederschlag, der fest am Glase haftet; **Id** für **Na˙** (nicht zu verwechseln mit einer amorphen Abscheidung von Antimonsäure).

K- und Na-Verbindungen lassen sich auch auf Grund der charakteristischen Färbungen erkennen, die sie der Bunsenflamme erteilen: Kaliumflamme violett, Natriumflamme gelb. Die Kaliumflamme wird jedoch durch die gelben Strahlen der Natriumflamme verdeckt. Nötigenfalls betrachte man die Flamme durch ein Kobaltglas oder durch eine Schicht Indigolösung, die das gelbe Licht der Natriumflamme absorbieren. Sicherer ist die Charakterisierung bei Betrachtung des ausgesandten Lichts durch das Spektroskop (s. den Art. „Spektralanalyse"). Bei Kaliumsalzen ist eine schwache rote, bei Natriumsalzen eine glänzende gelbe Linie sichtbar. Der spektroskopische Nachweis des Natriums ist aber so empfindlich, daß die gelbe Natriumlinie fast immer zu sehen ist.

b) Wenn **Mg** vorhanden ist, wird der Rest von **Fiv** resp. **Fiv′** in der gleichen Weise von Ammonsalzen befreit. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, und es wird unter Kochen Barytwasser zur Fällung des $Mg^{\cdot\cdot}$ als $Mg(OH)_2$ dazu gegeben bis die Flüssigkeit Lackmus deutlich bläut (das Eintreten einer Fällung auf Zusatz von $Ba(OH)_2$ ist allein kein ausreichender Beweis für die Gegenwart von $Mg^{\cdot\cdot}$). Der Niederschlag wird abfiltriert und aus dem (zum Sieden erhitzten) Filtrat wird das $Ba^{\cdot\cdot}$ durch Zugabe (tropfenweise!) von H_2SO_4 und NH_3 gefällt. Das Filtrat vom $BaSO_4$ ist in der gleichen Weise zu behandeln wie **Fiv** resp. **Fiv′**, wenn kein $Mg^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist. Man beachte, daß vor der Prüfung auf $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ die Ammonsalze nochmals zu vertreiben sind.

Auf **NH_4'** ist stets eine Probe des ursprünglichen Materials zu untersuchen. Man erhitzt eine ausreichende Menge mit einigen ccm Kalilauge über kleiner Flamme in einem Becherglase, das mit einem auf der unteren Seite mit Streifen von rotem Lackmuspapier belegten Uhrglas bedeckt wird. Gleichmäßige Bläuung zeigt Ammonsalze an. Man beachte, daß Kali- (oder Natron-)lauge bei zu starkem Erhitzen leicht verspritzt und dadurch zu Täuschungen Anlaß geben kann.

7. Untersuchung auf Anionen. In der Regel wird hierzu eine Lösung verwendet, die man durch Kochen des festen Materials mit einer Lösung von Natriumkarbonat (2 bis 3 g auf etwa 1 g Substanz) bereitet hat. Dadurch werden die meisten Kationen als schwer lösliche Carbonate (oder Oxyde) abgeschieden etwa nach dem Schema:

$$M^{II}SO_4 + Na_2CO_3 = M^{II}CO_3 + Na_2SO_4,$$

während das Anion (neben dem im Ueberschuß angewendeten Na_2CO_3) im Filtrat enthalten ist. Der größere Teil des alkalisch reagierenden Filtrats wird mit einem kleinen Ueberschuß HNO_3 versetzt und zur Austreibung des CO_2 einige Minuten erwärmt. Vor Ausführung der weiteren Versuche wird der Ueberschuß der Säure mit KOH neutralisiert. Der kleinere Teil des Filtrats (von der Behandlung mit Na_2CO_3) wird zur Prüfung auf NO_3' mit Essig- oder Schwefelsäure neutralisiert. — Die folgende Gruppierung der Anionen gründet sich auf ihr Verhalten gegenüber $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $AgNO_3$ und auf das Verhalten der betreffenden Salze gegenüber Säuren, Ammoniak und anderen Stoffen als Auflösungsmittel. Die allgemeinen Merkmale, die zur Erkennung der Gruppen dienen, sind den für die einzelnen Anionen spezifischen Reaktionen vorangestellt. **V** bedeutet Vorprobe (Abschnitt 4) und bezieht sich auf das Verhalten der festen Substanz.

I. Gruppe. Der Ba-Niederschlag ist in verdünnter **HCl** resp. **HNO_3** nicht löslich.

Sulfation (SO_4''): Da dieses Verhalten nur noch dem selten vorkommenden Fluorsilikation (SiF_6'') eigentümlich ist, kann man sich auf diese Feststellung beschränken. — **V.** Heparprobe (4b) positiv; nach Reduzieren mit Mg + Säure: H_2S.

II. Gruppe. Die **Ba-** und **Pb-**Niederschläge sind in **HNO_3** löslich, in Essigsäure nicht.

Oxalation (C_2O_4'') und Fluorion (F'): geben zum Unterschied von den anderen Anionen dieser Gruppe (eventuell nach Oxydieren mit Jodlösung, d. h., wenn diese entfärbt wird) auch mit Gipswasser (gesättigte Lösung von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) Fällungen. Zur Unterscheidung der beiden beachte man, daß der abfiltrierte CaC_2O_4-Niederschlag beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 und $KMnO_4$ dieses entfärbt und CO_2 entwickelt. — BaF_2 oder CaF_2 gibt mit konzentrierter H_2SO_4 stechendes Gas (SiF_4), daran erkennbar, daß an befeuchtetem Glasstab, der mit den Dämpfen in Berührung gebracht wird, weiße Abscheidung entsteht.

Chromat- (CrO_4'') und Bichromation (Cr_2O_7''): sind leicht an der gelben resp. roten Farbe der Lösung zu erkennen; der Ag-Niederschlag sieht rotbraun aus; mit H_2O_2 (tropfenweise) und verdünnter H_2SO_4 geben sie blaue Ueberchromsäure, unbeständig, wird beim Schütteln mit Aether von diesem gelöst.

Sulfition (SO_3''): Der weiße Ag-Niederschlag zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Ag. — **V.** Heparprobe (4b) positiv; Sulfite geben mit verdünnter H_2SO_4 stechende Dämpfe (SO_2).

Thiosulfation (S_2O_3''): Die Anionenlösung gibt beim Ansäuern Abscheidung von fein verteiltem Schwefel; der weiße Ag-Niederschlag schwärzt sich rasch unter Abscheidung von Ag_2S. — **V.** Heparprobe (4b) positiv; Thiosulfate geben mit verdünnter H_2SO_4 stechende Dämpfe (SO_2).

III. Gruppe. Die **Ba-**, **Pb-** und **Ag-**Niederschläge sind auch in Essigsäure löslich.

Phosphation (PO_4''', HPO_4'', H_2PO_4'): mit einem Gemisch von $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 entsteht eine weiße kristallisierte Fällung ($MgNH_4PO_4$); mit einer Lösung von NH_4-Molybdat $+ HNO_3$ ein voluminöser gelber Niederschlag. Diese Reaktionen sind nur dann beweiskräftig, wenn es feststeht, daß keine Arsenate vorliegen.

Gegebenenfalls wird As durch H_2S gefällt und die von H_2S befreite Lösung auf Phosphation geprüft.

Arsenation (AsO_4''', $HAsO_4''$, H_2AsO_4'): gibt die gleichen Reaktionen und zum Unterschied von Phosphation mit Silbernitrat einen rotbraunen Niederschlag (Phosphate dagegen einen gelben). — **V.**: Knoblauchgeruch.

Arsenition (AsO_3''' resp. AsO_2'): As tritt bei der Untersuchung auf Kationen in der II. Gruppe auf; gibt beim Erwärmen mit Fehlingscher Lösung Abscheidung von rotem Kupferoxydul. — **V.**: Knoblauchgeruch.

Boration (BO_3''' resp. BO_2'): Borate geben mit Alkohol (besser Methylalkohol) + konzentrierter H_2SO_4 (tropfenweise!) Borsäureester, brennt mit grüner Flamme. Kurkumapapier nimmt beim Befeuchten mit Borsäure oder mit Boraten und HCl eine braunrote Farbe an, die beim Befeuchten mit verdünnter KOH grün- bis blauschwarz wird.

Silikation: tritt bei der Untersuchung auf Anionen nicht auf. Kieselsäure und Silikate geben mit einem Gemisch von konzentrierter H_2SO_4 (2 bis 3 ccm) und KF (einige Tropfen 25 prozentige Lösung) Gasentwickelung (SiF_4). Andere Bestandteile, die mit H_2SO_4 allein Gasentwickelung geben (Chloride, Carbonate) müssen zuvor durch Erwärmen mit H_2SO_4 (ohne KF) zersetzt werden.

Carbonation (CO_3''): tritt bei der Prüfung auf Anionen nicht auf, wenn die Lösung in der oben beschriebenen Weise bereitet wird. Carbonate werden schon bei der **V.** daran erkannt, daß bei Zugabe von verdünnter Säure Aufbrausen stattfindet; das entweichende Gas (CO_2) trübt Barytwasser.

Tartration ($C_4H_4O_6''$): Der Ag-Niederschlag in NH_3 gelöst, gibt beim Erwärmen Silberspiegel. — **V.**: Feste Tartrate geben beim Erhitzen im Glühröhrchen empyreumatische Dämpfe.

IV. Gruppe: Mit **Ba**·· geben die Anionen dieser Gruppe keine Niederschläge; die **Ag**-Salze werden von HNO_3 nicht gelöst, dagegen bis auf wenige Ausnahmen von NH_3.

Chlorion (Cl′): Der käsige-Ag-Niederschlag wird bei Zutritt von Licht rasch violett. — **V.**: Chloride geben mit konzentrierter H_2SO_4 stechendes Gas (HCl), trübt $AgNO_3$-Lösung.

Bromion (Br′): Der gelblichweiße Ag-Niederschlag wird schwieriger als AgCl von NH_3 gelöst; auf Zusatz von Chlorwasser entsteht Gelbfärbung infolge Abscheidung von Brom, das beim Schütteln mit CS_2 oder $CHCl_3$ von diesen mit rotgelber Farbe gelöst wird. — **V.**: feste Bromide geben mit konzentrierter H_2SO_4 stechendes Gas (HBr) und gelbe Dämpfe (Br).

Jodion (J′): Der Ag-Niederschlag wird von NH_3 nicht gelöst; Chlorwasser bewirkt Rotfärbung infolge Abscheidung von Jod, das von CS_2 oder $CHCl_3$ mit violetter Farbe gelöst wird. — **V.**: feste Jodide geben mit konzentrierter H_2SO_4 stechendes Gas (HJ) und violette Dämpfe (J).

Cyanion (CN′): Die Lösung mit wird einigen ccm KOH und einigen Tropfen $FeSO_4$-Lösung gelinde erwärmt und nach Zusatz von wenig $FeCl_3$ mit HCl angesäuert; blauer Niederschlag (Berliner Blau) oder blaue Färbung zeigt Cyanion an. Wenn $Fe(CN)_6'''$ oder $Fe(CN)'_6'''$ zugegen, wird die Flüssigkeit in einem Destillierkölbchen mit HCl angesäuert und nach Zugabe eines Ueberschusses von $CaCO_3$ einige ccm abdestilliert; das über Kalilauge aufgefangene Destillat wird in der beschriebenen Weise geprüft. — **V.**: Cyanide geben mit verdünnter H_2SO_4 bittermandelölartig riechendes Gas (HCN); Vorsicht!

Ferrocyanion ($Fe(CN)_6''''$): Der Ag-Niederschlag ist in NH_3 nur spärlich löslich; mit Cu-Sulfat und Essigsäure brauner Niederschlag oder rötliche Färbung; mit $FeCl_3$-Lösung blauer Niederschlag oder blaugrüne Färbung. — **V.**: im Glühröhrchen Cyan, NH_3; mit H_2SO_4 Cyanwasserstoff (Vorsicht).

Ferricyanion ($Fe(CN)_6'''$): Der Ag-Niederschlag sieht rotbraun aus und ist in NH_3 leicht löslich; mit $FeSO_4$-Lösung gibt $Fe(CN)_6'''$ blauen Niederschlag oder blaugrüne Färbung. — **V.**: Ferricyanide verhalten sich wie Ferrocyanide.

Hypochlorition (ClO′): Mit Bleiacetat entsteht eine weiße Fällung, die sich beim Erwärmen bräunt infolge Bildung von PbO_2; mit HCl Entwickelung von Chlor; Indigolösung (in kleiner Menge zugesetzt) wird entfärbt. — **V.**: Mit konzentrierter H_2SO_4 reagieren Hypochlorite heftig unter Entwickelung von O_2 und Cl_2.

Rhodanion (SCN′): mit $FeCl_3$-Lösung Rotfärbung, in Aether löslich. — **V.**: Heparprobe (4b) positiv; mit konzentrierter H_2SO_4 Gas (COS), brennt mit blauer Flamme.

V. Gruppe. Diese Anionen geben mit $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ resp. $AgNO_3$ keine oder schwache Fällungen; auch hier ist daher in jedem Falle durch charakteristische Reaktionen zu prüfen.

Nitration (NO_3'): Die (mit Essig- oder Schwefelsäure (siehe S. 319) neutralisierte) Lösung wird mit dem gleichen Volumen frisch bereiteter, gesättigter $FeSO_4$-Lösung vermischt und mit 2 bis 3 ccm konzentrierter H_2SO_4 unterschichtet: brauner Ring an der Berührungsfläche zeigt NO_3' an. Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Aluminiumpulver und KOH findet Entwickelung von NH_3 statt; erkennbar durch die Wirkung auf Lackmuspapier (man beachte die Bemerkung auf S. 319 bei NH_4). Nitrition (siehe unten) ist, da es dieselben Reaktionen gibt, vorher durch Kochen (15 bis 20 Minuten) der Lösung mit Ammoniumsulfat zu zersetzen (man überzeuge sich vor der Prüfung auf NO_3', ob NO_2' praktisch vollständig zerstört ist). Andere Anionen (Br′, J′, $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6''''$ u. a.), die gleichfalls die Charakterisierung von NO_3' beeinträchtigen können, entfernt man am einfachsten durch Fällen mit Ag_2SO_4 oder $AgC_2H_3O_2$. Das im Ueberschuß angewendete Silbersulfat wird vor der Prüfung mit $FeSO_4$ + H_2SO_4 durch KCl gefällt. — **V.**: Mit konzentrierter H_2SO_4 geben Nitrate braune Dämpfe; feste Nitrate geben beim Erhitzen im Glührohr Sauerstoff.

Nitrition (NO_2'): gibt mit KJ und Essigsäure sofort gelbe bis braune Färbung oder Abscheidung von festem Jod (Id); Nitrition gibt auch die für Nitration beschriebenen Reaktionen und stört darum dessen Erkennung (Beseitigung siehe oben). **V.**: Nitrite geben schon mit verdünnter H_2SO_4 braune Dämpfe.

Acetion ($C_2H_3O_2'$): Die (neutrale!) Lösung nimmt auf Zusatz von wenig (1 bis 3 Tropfen) $FeCl_3$-Lösung eine dunkelrote Färbung an; beim Kochen entsteht eine braunrote, flockige Fällung von Eisenoxyacetat. Wenn Störungen durch J′, CN′, SCN′, SO_3'', S_2O_3''' und andere Anionen zu gewärtigen sind, erhitzt man das feste Material mit verdünnter H_2SO_4 im Destillierkölbchen

und stellt die Reaktion mit dem (neutralisierten!) Destillat an; man beachte, daß einzelne störende Anionen z. B. SCN', auch im Destillat auftreten können. — V.: Acetate geben mit Alkohol + konzentrierter H_2SO_4 (gleiche Volume) Essigsäureester, obstartig riechend.

Chloration (ClO_3'): Die Lösung gibt auf Zusatz von $AgNO_3$ und verdünnter H_2SO_4 beim Erwärmen mit metallischen Zn weiße, flockige Abscheidung von AgCl. Wenn Anionen der IV. Gruppe vorhanden sind, so daß schon auf Zusatz von $AgNO_3$ eine Abscheidung entsteht, wird die Reaktion mit dem (klaren!) Filtrat, das natürlich noch einen Ueberschuß von $AgNO_3$ enthalten muß, angestellt. — V.: Chlorate reagieren heftig mit konzentrierter H_2SO_4 unter Entwicklung von gelbem, leicht zersetzlichem ClO_2.

8. Schwer auflösbare Substanzen. Zu den Stoffen, die von Wasser nicht oder nur spärlich gelöst werden, dagegen von Salz- oder Salpetersäure, gehören die Oxyde der Schwermetalle (Ausnahmen: Zinn- und Antimonsäure werden nicht von HNO_3 gelöst, die natürlichen oder geglühten Oxyde des Al, Cr, Fe, Ni auch nicht oder unvollständig und nur langsam durch HCl); die Superoxyde von Pb und Mn (von HNO_3 werden sie nur spärlich gelöst); Carbonate, Cyanide, Oxalate, Phosphate, Sulfide, Tartrate, wie überhaupt die Salze schwacher oder mittelstarker Säuren.

Die Auflösbarkeit beruht darauf, daß das von dem Salz in Lösung gelangte Anion mit dem Wasserstoffion der zugesetzten Säure die entsprechende weniger dissoziierte Säure gibt, wodurch Anlaß zu weiterer Auflösung von Salz gegeben ist. Die erforderliche Konzentration der Säure wird, wie leicht einzusehen ist (s. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht"), durch die Löslichkeit des Salzes bedingt. Sehr schwer lösliche Stoffe, wie viele Sulfide, sind nur durch konzentrierte Säuren in Lösung zu bringen.

Ob in einem gegebenen Falle besser HCl oder HNO_3 anzuwenden ist, läßt sich am einfachsten durch einen Vorversuch entscheiden. Man vermeide die Anwendung einer zu großen Menge von Säure und beachte, daß oftmals, wenn man mit konzentrierter Säure arbeitet, ein Zusatz von Wasser nötig wird (bekanntlich sind Salze in Gegenwart eines Ueberschusses von Säure mit dem gleichen Anion, wie $PbCl_2$ neben HCl, weniger löslich als in reinem Wasser). Wenn nach Anwendung von zuviel Säure die Konzentration derselben durch Eindampfen vermindert werden soll, ist zu beachten, daß manche Chloride ($HgCl_2$, $AsCl_3$) sich schon bei Wasserbadtemperatur verflüchtigen können.

Manche Stoffe, wie HgS, sublimiertes SnS_2 (sogenanntes Musivgold), die von Salz- oder Salpetersäure nicht gelöst werden, kann man leicht durch ein Gemisch von beiden (3 Vol. konzentrierte HCl und 1 Vol. konzentrierte HNO_3) — sogenanntes Königswasser — in Lösung bringen. Vor zu ausgiebiger Anwendung des Gemisches sei aber ausdrücklich gewarnt, da die leichtere d. h. raschere Auflösung in manchen Fällen durch Störungen in der III. Gruppe (Abscheidung von Schwefel, unvollständige Abscheidung, siehe S. 338) aufgewogen werden kann.

Ueber die Behandlung der Stoffe, die man durch Salz- oder Salpetersäure nicht in Lösung bringen kann, findet sich das weitere im folgenden Abschnitt.

9. Aufschließungen. Die schwer löslichen Salze starker Säuren, wie AgCl oder $BaSO_4$, müssen aufgeschlossen werden, d. h. in andere, durch Säuren zersetzbare Verbindungen übergeführt werden. Dasselbe gilt von manchen Oxyden und Salzen schwacher Säuren (wie vielen Silikaten), die selbst durch starke Säuren nur unvollständig oder langsam zersetzt werden. — Um das geeignetste Verfahren der Aufschließung zu finden, kommt es zunächst darauf an, den Charakter des Materials zu erkennen. Es werden daher im folgenden unter **Ch.** die Merkmale vorangestellt, durch die man darüber Aufschluß gewinnen kann.

9a) Metalle und Legierungen. **Ch.**: Metallisches Aussehen. — Aufschließung mit konzentrierter HCl oder HNO_3 (nach Vorversuch); ein etwa bleibender metallischer Rückstand wird mit HNO_3+HCl behandelt. Wenn bei Einwirkung von HNO_3 ein weißes Produkt entsteht, wird zur Trockne gedampft und der ausgewaschene Rückstand mit NH_4-Polysulfid behandelt. Etwaiger Rest wird mit HNO_3 resp. HNO_3+HCl erwärmt. — Bei der Untersuchung von Legierungen ist immer auf das Vorhandensein von C, P, S, resp. Si zu achten. Um das Entweichen als flüchtige Wasserstoffverbindung zu verhindern, verwende man gegebenenfalls zum Lösen konzentrierte HNO_3 oder HNO_3+HCl. — Kohlenstoffhaltige Legierungen geben mit Bleichromat gemengt beim Erhitzen im Sauerstoffstrome CO_2, erkennbar durch Trübung von Barytwasser (bei Abschluß von Luft!): P, S und Si werden durch HNO_3 resp. HNO_3+HCl zu den entsprechenden Säuren oxydiert. SO_4'' und PO_4''' sind leicht in der Lösung nach S. 319 nachzuweisen. Kieselsäure bleibt nach Eindampfen mit Säure als feiner Sand zurück und kann leicht durch das Verhalten zu KF+H_2SO_4 (S. 320) charakterisiert werden.

9b) Fluoride und Fluorsilikate. **Ch.**: Mit konzentrierter H_2SO_4 stechendes Gas, bewirkt Abscheidung von SiO_2 an feuchtem Glasstab. — Etwa 1 g wird in Platingefäß mit 2 bis 3 ccm konzentrierter H_2SO_4 auf Wasserbad, dann auf Asbestteller, eventuell direkt über der Flamme erhitzt, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird kurze Zeit mit einigen (2 bis 3) ccm konzentrierter HCl erwärmt und nach Zugabe von 10 bis 20 ccm Wasser zur Beförderung der Aufklärung einige Minuten gekocht.

9c) Cyanide. **Ch.**: mit verdünnter resp. konzentrierter H_2SO_4 HCN, im Glührohr NH_3. — 1. mit konzentrierter H_2SO_4; bei zu lebhafter Einwirkung wird mit verdünnte H_2SO_4 begonnen. 2. mittels HgO; auf 1 g Material etwa 4 g HgO und etwa 20 ccm verdünnte H_2SO_4; kurzes Erhitzen bewirkt Auflösung; das $Hg^{\cdot\cdot}$ wird durch H_2S gefällt; ob das Material Hg entfällt, ist durch

besonderen Versuch festzustellen. — 3. Kann man (namentlich schwer lösliche) Cyanide mittels Kalilauge resp. Carbonat (wie bei Herstellung der Lösung zur Prüfung auf Anionen) aufschließen. Das Filtrat dient zur Untersuchung auf Anionen, der Rückstand wird in HNO_3 gelöst und die Lösung auf Kationen untersucht.

9d) Sulfide. **Ch.**: Mit verdünnter H_2SO_4 (eventuell nach Zusatz von Zinkstaub) H_2S.— Etwa 1 g wird mit 10 bis 20 ccm konzentrierter HNO_3 erhitzt, Lösung (F_1) und Rückstand (R_1) werden getrennt. R_1 wir mit $HCl+HNO_3$ behandelt, nach Verdünnen etwaiger Rückstand (R_2) abfiltriert. Die vereinigten Filtrate F_2 und F_1, werden auf Kationen untersucht. Für die weitere Untersuchung von R_2 ist zu beachten, daß sich darin nach der angegebenen Behandlung noch (Musivgold geht beim Kochen mit einem Gemisch gleicher Volume HNO_3 d = 1,4, und HCl, d = 1,2, leicht in Lösung) AgCl,$PbSO_4$ resp. SiO_2 finden können.

9e) Halogenide. **Ch.**: Nach Erhitzen mit Mg-Pulver (in Kapsel aus Filtrierpapier), Auslaugen mit Wasser und Zugabe von HNO_3 + $AgNO_3$ zum Filtrat weißer oder gelblicher Niederschlag. — 0,5 bis 1 g Substanz wird 5 bis 10 Min. mit 20 bis 30 ccm 2/1 n. KOH + 25% $Na_2S_2O_3$ erhitzt; ohne abzufiltrieren wird H_2S eingeleitet. Nach Zugabe von NH_4Cl wird Niederschlag abfiltriert und auf Gruppe I und II A nach S. 315 untersucht. Das Filtrat wird angesäuert, etwaiger Niederschlag nach S. 316 auf As, Sb, Sn untersucht. — Zur Untersuchung auf Anionen wird etwas Substanz einige Minuten mit Zinkstaub und verdünnter H_2SO_4 erhitzt, das Filtrat auf Cl′, Br′, J′ eventuell CNS′ nach S. 320 geprüft.

9f) Oxyde. **Ch.**: Die Oxyde von Sn resp. Sb geben beim Erhitzen auf der Kohle Metallkorn, die von Fe und Cr sind charakteristisch gefärbt; auf Al ist zu untersuchen, wenn das Filtrat nach Kochen mit konzentrierter HCl auf Zusatz von NH_3 weiße Fällung gibt. — 1. mit K-Na-Carbonat + KNO_3. Das Material wird mit der zehnfachen Menge KNa-Carbonat und $^1/_{10}$ davon KNO_3 geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, mit HCl eingedampft, der Rückstand mit HCl + Wasser (10 bis 20 ccm) aufgenommen. Die Lösung wird auf Kationen (außer K und Na) untersucht; in dem etwa bleibenden Rückstand könnten sich u. a. Al_2O_3, SiO_2, SnO_2, $BaSO_4$ finden. — 2. mit KOH. Die Oxyde, die nach 1 nicht in Lösung zu bringen sind, werden mit einigen g. festem KOH in Tiegel aus Ni oder Ag geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit HCl angesäuert usw. Ein von Wasser nicht gelöster Rest wird in konzentrierter HCl gelöst, die Lösung zur weiteren Untersuchung mit der vorigen vereinigt. — 3. Mit Na_2CO_3 + S. Die Oxyde von Sn und Sb erhitzt man mit etwa der sechsfachen Menge eines Gemisches Na_2CO_3 + S (1:1) im bedeckten (Porzellan-)Tiegel über kleiner Flamme. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung wie **F**B nach S. 316 auf Sn und Sb untersucht.

9g) Sulfate. **Ch.**: Heparprobe (S. 313) oder H_2S auf Zusatz von Säure nach Erhitzen mit Mg-Pulver (in Kapsel aus Filtrierpapier). — 1. Etwa 1 g wird 10 bis 15 Minuten mit etwa 50 ccm ges. Lösung von Na_2CO_3 unter beständigem Durchmischen erhitzt; Rückstand und Lösung (**L**A) werden durch Filtrieren getrennt, der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgewaschen und in HCl gelöst (**L**K). Diese Lösung dient zur Untersuchung auf Kationen; **L**A wird nach (S. 319) auf Anionen geprüft. — 2. Sicherer erfolgt die Umwandlung der Sulfate in Carbonate durch Schmelzen mit NaK-Carbonat (4 bis 5 fache Menge). Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, Rückstand (R) und Lösung (**L**A) getrennt, **R** nach Auswaschen mit heißem Wasser in HCl gelöst (**L**K). **L**K ist auf Kationen, **L**A auf Anionen zu untersuchen.

9h) Silikate. **Ch.**: Skelett in Salzperle (S. 314), Gasentwickelung mit [$KF+H_2SO_4$] (S. 320). — 1. Mit HCl. Das Silikat wird mehreremal mit 20 bis 30 ccm konzentrierter HCl zur Trockne gedampft, der Rückstand mit HCl + Wasser ausgezogen, das Filtrat auf Kationen untersucht. — 2. Mit HF; wird angewendet wenn 1 nicht zum Ziele führt und wenn auf Alkalien zu prüfen ist. Das Silikat wird im Platingefäß mit konzentrierter H_2SO_4 + Wasser (1:1) zu Brei angerührt, dazu werden 5 bis 10 ccm HF gegeben; es wird erhitzt (zunächst auf Wasserbad, dann über freier Flamme) bis keine weißen Dämpfe von H_2SO_4 (+ SO_3) mehr entweichen. Die Sulfate werden in Wasser + HCl gelöst, ein bleibender Rückstand (nach f) eventuell aufgeschlossen. — 3. Mit KNa-Carbonat. Wenn nicht auf Alkalien untersucht zu werden braucht, kann man Silikate, die durch HCl nicht zersetzt werden, auch durch Schmelzen mit der 4- bis 6 fachen Menge KNa-Carbonat aufschließen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und wie nach 1 mit HCl behandelt.

Quantitative Analyse.

10. Allgemeines. Die chemischen Methoden der quantitativen Analyse lassen sich in zwei Gruppen klassifizieren. Die einen beruhen darauf, daß der Stoff (etwa H_2SO_4), dessen Menge ermittelt werden soll, mit einem anderen (etwa $BaCl_2$) zur Wechselwirkung gebracht und daß aus der Menge des einen der nach der Gleichung: $H_2SO_4+BaCl_2 = BaSO_4+2HCl$ entstandenen Produkte, nämlich des $BaSO_4$, auf die gesuchte Menge geschlossen wird. Und zwar werden in der Regel (aber nicht ausschließlich) solche Vorgänge gewählt, bei denen das eine Produkt, wie im obigen Falle, sich als schwer löslicher Stoff abscheidet. Bei den anderen Methoden wird aus der Menge des mit A reagierenden Stoffs B auf die Menge von A geschlossen. Dabei ist wieder der Unterschied zu beachten, daß man entweder von B eine bestimmte (zur Umsetzung mit A mehr als ausreichende) Menge zusetzt und nach vollzogener Umsetzung die nicht verbrauchte Menge von B ermittelt. Oder man setzt von B eventuell unter Anwendung eines geeigneten Zusatzes, der das Ende der Reaktion, d. h. ein Mehr von B, direkt anzeigt oder mittels besonderer Hilfsmittel erkennen läßt, — Indikator — gerade soviel zu, wie der vorhandenen Menge von A entspricht (äquivalent ist). In dieser Weise

verfährt man bei der Mehrzahl der maßanalytischen Methoden.

Bei allen Methoden wird die Voraussetzung gemacht, daß die Reaktion vollständig verläuft, daß also die Ableitung der gesuchten Menge unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Beziehung zwischen den in Betracht kommenden Stoffen erfolgen kann. Seit einigen Jahrzehnten weiß man jedoch, daß die meisten Reaktionen unvollständig verlaufen, weil die Gegenreaktion sich geltend macht, und zu einem Gleichgewichtszustand führen, der durch die Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Stoffe bestimmt wird. Nur wenige Reaktionen machen davon eine scheinbare (weil durch die Arbeitsweise bedingte) oder wirkliche Ausnahme. — Demgemäß sind (fast) alle auf die eine oder andere Weise gewonnenen Resultate mit einem durch die Natur der Reaktion gegebenen (methodischen) Fehler behaftet, der durch keine noch so weit getriebene technische Maßnahme ganz beseitigt, wenn auch durch geeignete Mittel, welche die Umsetzung vervollständigen, vermindert oder durch andere in entgegengesetzter Richtung liegende Fehler kompensiert werden kann, so daß schließlich gut stimmende, ja sogar zu hohe Resultate erhalten werden können.

Als Mittel zur Vervollständigung der Reaktion kommt bei Methoden der 1. Gruppe die Anwendung eines Ueberschusses vom Fällungsmaterial in Betracht. Der Anwendung dieses Mittels ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, daß durch ein Zuviel des Fällungsmittels ebenso wie durch andere in der Lösung vorhandene Salze eine Abweichung in der Zusammensetzung des Niederschlags herbeigeführt werden kann, die das durch die Unvollständigkeit der Umsetzung bedingte Defizit decken, ja sogar überdecken, bisweilen aber auch zu großen Abweichungen im entgegengesetzten Sinne (s. S. 335) führen kann. In der Regel trifft man mit einem Ueberschuß von 10 bis 20% das Richtige.

Bei den Methoden der 2. Gruppe verbietet sich die Anwendung dieses Mittels, wenigstens wenn von dem zweiten Stoff nur die äquivalente Menge zugesetzt wird. Dann bleibt nur die Möglichkeit, die Umsetzung durch Verminderung der Konzentration der (oder eines der) Reaktionsprodukte soweit zu treiben (s. S. 330), daß der nicht umgesetzte Anteil einen verschwindenden oder so kleinen Bruchteil ausmacht, daß demselben durch eine Korrektur Rechnung getragen werden kann. Bei dieser Gruppe können übrigens methodische Fehler auch durch den Indikator aufgewogen werden. Es hängt nämlich ganz von der Sinnfälligkeit der Erscheinung ab, die ein Mehr von B anzeigt (es kommen aber auch andere Momente, wie Verdünnung der Titrierflüssigkeit in Betracht), um wieviel die der Menge von A entsprechende Menge von B überschritten werden muß, damit das „Ende der Titration" erkannt wird. Es gibt aber auch Indikatoren, die auf ein Verschwinden von A reagieren, d. h. eine auffällige Erscheinung zeigen, wenn die Konzentration von A unter einen bestimmten Betrag gesunken ist; bei diesen kommt demgemäß zu dem auf Unvollständigkeit der Umsetzung beruhenden Fehler eine in gleicher Richtung liegende methodische Abweichung hinzu.

Im folgenden wird bei der Besprechung der einzelnen Arbeitsmethoden nicht mit der Ausführlichkeit auf die hier in den Vordergrund gestellte Seite eingegangen werden, wie es der Bedeutung der Sache entspricht. Das verbietet schon der beschränkte Raum. Außerdem sind viele Verfahren auch nicht soweit durchgearbeitet, daß es möglich wäre, in der Mehrzahl der Fälle die erforderlichen Angaben zu machen, obgleich zweifellos bei vielen Verfahren, die zur Zeit noch unaufgeklärte Schwierigkeiten bieten, der Grund für die irregulären Abweichungen darin zu suchen ist, daß dieser Seite bei der Bearbeitung der einzelnen Methoden nicht genug Beachtung geschenkt wird.

Bezüglich der weiteren Einteilung ist noch darauf hinzuweisen, daß nicht von der oben gegebenen Gruppierung ausgegangen wird. Vielmehr ist sie einem weit verbreiteten Brauche gemäß nach der Arbeitsweise getroffen. Demgemäß werden die Methoden, bei denen die Mengenbestimmung auf eine Volummessung hinausläuft, als volumetrische oder maßanalytische von den gravimetrischen oder gewichtsanalytischen unterschieden, bei denen die Mengenbestimmung durch Wägung erfolgt.

Maßanalyse oder Volumetrie.

11. Allgemeines, Einheiten. Die volumetrischen Methoden bieten gegenüber den gewichtsanalytischen den Vorzug, daß die einzelnen Bestimmungen, wenn einmal die erforderlichen Lösungen vorhanden sind, weniger Zeit beanspruchen. Sie werden daher besonders für häufig auszuführende Bestimmungen bevorzugt. — Allen maßanalytischen Methoden ist das gemein, daß zur Mengenbestimmung Lösungen von bestimmter Konzentration verwendet werden und daß aus dem verbrauchten Volumen[1]) der Maßflüssigkeit die Menge des zu bestimmenden Stoffs abgeleitet wird. Es ist nämlich:

[1]) Neuerdings wägt man in Fällen, wo es sich um besondere Genauigkeit handelt auch wohl die Titrierflüssigkeiten, da das Abmessen mit den gebräuchlichen Hilfsmitteln sich nicht so genau bewerkstelligen läßt.

$$\text{Konzentration} \times \text{Volumen} = \text{Menge},$$

$$\text{da Konzentration} = \frac{\text{Menge}}{\text{Volumen}}.$$

Bei jeder volumetrischen Bestimmung kommt es daher, abgesehen von den methodischen Schwierigkeiten, darauf an, daß die Konzentrationsbestimmung und die Messung des Volumens mit der erforderlichen Genauigkeit ausgeführt wird. Da in die Konzentration das Volumen eingeht, braucht man sowohl zur Herstellung der Maßflüssigkeiten, wie auch zur Abmessung bei den einzelnen Bestimmungen geeignete Maßgeräte, sogenannte Meßkolben, Büretten und Pipetten (siehe den Artikel „Chemische Apparate" unter 4).

Als Raumeinheit dient das Liter, d. i. der Raum, den ein Kilogramm reinen Wassers größter Dichte (von 4°), gewogen resp. reduziert auf den leeren Raum, einnimmt. Da sich die Temperatur von 4° nicht bequem herstellen läßt, hat man als Normaltemperatur 15° gewählt. Daß man überhaupt über die Temperatur eine Festsetzung zu treffen hatte und sich nicht auf die Berücksichtigung des (von 1 verschiedenen) spezifischen Gewichts bei der gerade herrschenden Temperatur beschränken konnte, hängt damit zusammen, daß sich infolge der Ausdehnung des Glases auch der Rauminhalt des Gefäßes mit der Temperatur ändert (siehe auch 13).

Diese Einheit entspricht der aus dem Längenmaß abgeleiteten theoretischen Definition mit solcher Annäherung (siehe den Artikel „Chemische Einheiten"), daß beide als praktisch identisch angesehen werden können.

Die im Handel erhältlichen Geräte sind jetzt in der Regel nach dieser Einheit hergestellt. Der früher benutzten und nach dem um die Maßanalyse besonders verdienten Chemiker Friedrich Mohr benannten Raumeinheit, dem Mohrschen Liter (d. i. der Raum, den 1 kg Wasser von beliebiger, aber bestimmter Temperatur, in Luft mit Messinggewichten gewogen, einnimmt), begegnet man immer seltener. Der Unterschied beträgt je nach der Temperatur des Wassers: 1,2‰ bei 15°, 2,3‰ bei 17,5° und 2,9‰ bei 20° in dem Sinne, daß das wahre Liter um diesen Betrag kleiner ist (die nach Mohr hergestellten Geräte tragen die Aufschrift ...g statt ...ccm). Ueber Prüfung und besondere Winke für Benutzung der Meßgeräte vgl. den Artikel „Chemische Apparate".

12. Die Konzentration der Lösungen wird in Aequivalenten per Liter ausgedrückt, so daß sich durch Multiplikation mit dem verbrauchten Volumen die gesuchte Menge des zu bestimmenden Stoffs ebenfalls in Aequivalenten ergibt. Um die Menge in Gramm zu finden, braucht man das Produkt von Konzentration in Volumen dann nur nur noch mit dem Aequivalentgewicht zu multiplizieren. — Für die Konzentration ist eine besondere Bezeichnungsweise in Gebrauch. Lösungen, die $^1/_1$, $^1/_{10}$ respektive $^1/n$ Grammäquivalent im Liter enthalten, werden als $^1/_1$, $^1/_{10}$ respektive $^1/n$-normal bezeichnet (s. den Artikel „Aequivalent", ferner S. 329). Lösungen, die $^1/_1$, $^1/_{10}$ respektive $^1/n$ Grammolekulargewicht (Mol) im Liter enthalten, werden als $^1/_1$, $^1/_{10}$ respektive $^1/n$-molar bezeichnet.

13. Einfluß der Temperatur. Da sich das Volumen einer Flüssigkeit mit der Temperatur ändert, können auch bei sonst noch so sorgfältiger Arbeit Fehler begangen werden, wenn man nicht für die Konzentrationsänderung eine Korrektur anbringt. Dabei ist — solange man die Flüssigkeit abmißt — zu beachten, daß auch der Rauminhalt des Gefäßes sich ändert. Dieser Umstand bewirkt, daß der durch die Ausdehnung der Flüssigkeit bedingte Fehler kleiner ausfällt. Demgemäß lautet die Formel:

$$v_t = v_{15}\,[1 + \alpha\,(t - 15) - \beta\,(t - 15)],$$

wo α der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit, β der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ist. Da $\alpha > \beta$, wird ein bei Temperaturen {oberhalb / unterhalb} 15° abgemessenes Volumen immer {größer / kleiner} sein als das der Normaltemperatur entsprechende. Um eine Vorstellung von der Größe der Korrektur zu geben, sollen hier einige Zahlen angeführt werden, die Mitteilungen von H. Schloesser (Chem. Ztg. 1904, 4; 1905, 510) entnommen sind:

	Wasser und $^1/_{10}$ n. Lös.	$^1/_1$ HCl_1	$^1/_1$ H_2SO_4	$^1/_1$ Na_2CO_3	$^1/_1$ NaOH
10°	+ 0,46	+ 0,76	+ 1,09	+ 1,11	+ 1,18
15°	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20°	— 0,76	— 0,97	— 1,30	— 1,29	— 1,33
25°	— 1,79	— 2,14	— 2,76	— 2,75	— 2,85

Die Zahlen bedeuten die Beträge in ccm, die auf 1000 ccm zugefügt oder abgezogen werden müssen, um das Volumen zu erfahren, das eine bei einer der angegebenen Temperaturen bereitete Lösung bei 15° haben würde. Bezüglich des Sinnes der Korrektur lassen sich leicht Fehler vermeiden, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es sich um Berichtigung des Volumens handelt, die bei der Konzentration mit entgegengesetztem Vorzeichen zur Geltung kommt. Wenn also eine bei 15° bereitete Maßflüssigkeit ($^1/_{10}$ HCl) bei höherer Temperatur (etwa 20°) benutzt werden soll, muß die Konzentration (Normalität) mit einem Faktor multipliziert werden, der < 1, nämlich $0{,}99924 = \frac{(1000 - 0{,}76)}{1000}$ usw. — Da, wie

man sieht, die Korrekturen selbst bei Temperaturunterschieden von 10° nur 2 bis 3‰ betragen, können kleinere Unterschiede in vielen Fällen ohne weiteres vernachlässigt werden. Bei sehr genauen Bestimmungen ist diesem Umstande aber unbedingt Rechnung zu tragen.

14. Einteilung der maßanalytischen Methoden. Acidimetrie und Alkalimetrie. Den verschiedenen maßanalytischen Methoden liegen Vorgänge zugrunde, bei denen der zu bestimmende Stoff entweder neutralisiert, oxydiert oder reduziert, respektive gefällt wird. Danach wird die weitere Einteilung getroffen. Dementsprechend werden zunächst diejenigen Methoden behandelt, bei denen es sich um die Bestimmung einer Säure oder Base durch Neutralisation mit einer Base oder Säure handelt. Das allen diesen Vorgängen Gemeinsame ist die Vereinigung des Wasserstoffions ($H^{\cdot}$) der Säure mit dem Hydroxylion (OH') der Base.

Die Umsetzung zwischen Säure und Base erfolgt in keinem Falle absolut vollständig. Aber als praktisch vollständig kann man die Reaktion zwischen einer starken Säure (HCl) und starken Base (NaOH) nach dem Schema:

$$HCl + NaOH \rightleftarrows NaCl + H_2O$$

resp. in Ionen: $H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O$

ansehen, weil bekanntlich (vgl. den Artikel „Dissoziation, elektrolytische Dissoziation") bei Zimmertemperatur auf 10^7 Moleküle Wasser je ein $H^{\cdot}$ und OH' kommt und somit der nicht umgesetzte Bruchteil 10^{-7} ist. Uebrigens wird durch einen kleinen Ueberschuß der Titrierflüssigkeit der nicht neutralisierte Anteil der Säure (oder Base) noch erheblich verkleinert. — Merklich unvollständig ist schon die Neutralisation beim Vermischen äquivalenter Mengen einer starken Base (KOH) mit einer schwachen Säure (HCN) oder einer starken Säure (HCl) mit einer schwachen Base ($C_6H_5NH_2$), wie sich daraus ergibt, daß die betreffenden reinen Salze (KCN resp. $C_6H_5NH_2HCl$) infolge Hydrolyse, d. i. die Umkehrung der Neutralisation (siehe den Artikel „Hydrolyse") deutlich alkalisch resp. sauer reagieren. — Die Neutralisation einer schwachen Säure mit einer schwachen Base ist so unvollständig, daß an eine exakte maßanalytische Bestimmung der einen durch die andere unter Benutzung von Indikatoren nicht zu denken ist. Es ergibt sich daher die Regel, als Titrierflüssigkeit immer eine möglichst starke Säure oder Base zu wählen.

15. Indikatoren. Um das Stadium der Neutralisation zu erkennen, bei welchem man eine der gegebenen Menge der Säure oder Base äquivalente Menge der Titrierflüssigkeit zugesetzt hat, braucht man sogenannte Indikatoren. Das sind Stoffe, die eine auffällige Aenderung der Farbe zeigen, wenn von der Titrierflüssigkeit ein Mehr zugesetzt oder wenn die Konzentration des Stoffes, der titriert wird, auf einen bestimmten Wert gesunken ist. Derartige Indikatoren, die selbst Säure- oder Basencharakter haben, sind Lackmus, Phenolphtalein, Methylorange (= Dimethylaminoazobenzolsulfosäure), Dimethylaminoazobenzol, Congorot, Jodeosin und andere. Das Verhalten dieser Stoffe gegenüber einem Ueberschuß von Säure oder Base erhellt aus folgender Zusammenstellung:

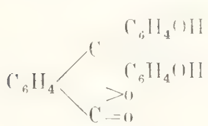
Indikator und Zusammensetzung der gebräuchl. Lösung	Farbe in alkal.	neutr. Lösung	saurer	Bemerkungen
Lackmus	blau 1×10^{-8}	blauviolett 1×10^{-7}	rosa 1×10^{-5}	CO_2 stört
Phenolphtalein 1% in Alhokol	rosa 1×10^{-8}	farblos 1×10^{-7}	farblos 1×10^{-6}	für schwache Basen wie NH_4OH nicht brauchbar. K (Säure) 8×10^{-10}
Methylorange (Na-Salz als Helianthin Poiriers Orange 3 im Handel) 1 g zu 1 l.	gelb 1×10^{5}	orange 1×10^{-4}	orange 1×10^{-3}	für schwache und mittelstarke Säuren wie Essigsäure nicht brauchbar. K (Säure) $4{,}6 \times 10^{-4}$
Dimethylaminoazobenzol 0,1% in Alkohol	gelb	goldgelb	rot	ebenso
Jodeosin 1% alkohol. Lösung	rosarot (wäss. Schicht)	1×10^{-4} farblos	1×10^{-3} farblos	K (Base) $= 1{,}4 \times 10^{-11}$ besonders zur Titration sehr verdünnter Lösungen geeignet. Die Flüssigkeit wird mit (säurefreiem!) Aether überüberschichtet.

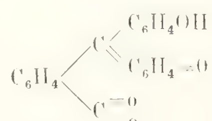
Ueber die in obiger Tabelle unter den Angaben über die Farbe beigefügten Zahlenwerte ist noch folgendes zu sagen. Sie bedeuten die [$H^{\cdot}$], die nach Salm (Z. f. El. **10**, 344, 1904 und Z. f. physik. Ch. **57**, 500, 1907) bei der betreffenden Farbe bestehen, wenn auf 10 ccm der Lösung 0,1 ccm $^1/_{100}$ n. Indikatorlösung kommen. Mit der Konzentration des Indikators verschieben sich die Werte etwas. — Wie man sieht, findet die Farbenänderung bei ziemlich verschiedenen Werten der $H^{\cdot}$-Konzentration statt. Demgemäß wird die Bestimmung einer gegebenen Säuremenge mit verschiedenen Indikatoren bei Verwendung derselben Lauge nicht ganz übereinstimmend ausfallen. Beispielsweise wird man für die Titration von HCl eine kleinere Menge KOH brauchen,

wenn man Methylorange als Indikator benutzt als mit Phenolphtalein, weil der Umschlag rot → gelb bei einer um mehrere Zehnerpotenzen größeren [H·] eintritt als der Uebergang farblos → rot und man außerdem beidemal in der Regel auf Eintritt der Rotfärbung titriert, also mit Methylorange auf Ueberschuß an Säure, mit Phenolphtalein auf Ueberschuß an Base. — Die Unterschiede treten freilich kaum zutage, wenn man mit $^1/_1$ normalen Lösungen arbeitet, aber schon mit $^1/_{10}$ normalen Lösungen sind sie bemerkbar und mit $^1/_{100}$ normalen Lösungen sind sie bereits so groß, daß beträchtliche Fehler unterlaufen können, wenn man diesen Umstand nicht beachtet (s. Scholtz, Arch. d. Pharm. 242, 575; 1904).

Außerdem läßt diese Tabelle erkennen, daß kein Indikator den eigentlichen Neutralitätspunkt, bei welchem $[H^\cdot] = [OH'] = 10^{-7}$ exakt anzeigt; diesen findet man mit Hilfe physikalischer Methoden (vgl. den Artikel „Physikalisch-chemische Analyse").

Daß die Umschläge bei verschiedenen Werten der [H·] erfolgen, hat folgende Bewandtnis. Die Indikatoren sind ihrer chemischen Natur nach Säuren oder Basen; (die Dissoziationskonstanten sind in der Tabelle unter „Bemerkungen" beigefügt). Indessen, es besteht der Unterschied, daß es sich nicht um ein einfaches Dissoziationsgleichgewicht, wie etwa bei Essigsäure, handelt. Vielmehr finden die Farbänderungen dadurch ihre Erklärung, daß das Dissoziationsgleichgewicht mit einem Umwandlungsgleichgewicht zwischen zwei oder mehreren nichtdissoziierten Formen verknüpft ist (s. A. Thiel, der Stand der Indikatorenfrage; Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 15, 307 bis 422; 1911). Beispielsweise nimmt man nach Stieglitz-Hantzsch in weiterer Verfolgung einer Ansicht von Bernthsen und im Gegensatz zu Ostwald, der seine Theorie der Indikatoren nur auf die Dissoziation gründet, für das Phenolphtalein an, daß der farblosen Säure die laktoide, den roten Ionen des Salzes die chinoide Konstitution:


laktoide


chinoide Form

zukommt. Daß Wasser trotz des Säurecharakters des Phenolphtaleins eine völlig farblose Lösung gibt, findet dadurch seine Erklärung, daß es sich um eine sehr schwache und dazu noch um eine sehr wenig lösliche Säure handelt (darum die Trübung beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser). Nichtsdestoweniger ist das Verhältnis zwischen den farbigen und farblosen Molekülen und damit die Farbe der Lösungen eine Funktion der [H·] und bei basischen Indikatoren der [OH']. Und für jeden Indikator läßt sich die dem Farbwechsel entsprechende [H·] angeben (wenigstens der Größenordnung nach), die beurteilen läßt, wie weit man sich bei Titrationen mit diesem Indikator der gesuchten Neutralität nähert.

16. Beschränkung der Brauchbarkeit von Indikatoren. Wie aus den Bemerkungen zu obiger Tabelle hervorgeht, ist die Anwendbarkeit eines Indikators gewissen Beschränkungen unterworfen. So ist über das Methylorange gesagt, daß es für die Titration mittelstarker Säuren, wie Essigsäure, nicht brauchbar ist. Man bemerkt nämlich, daß man viel weniger Lauge zur Neutralisation braucht, als wenn man Phenolphtalein als Indikator benutzt. Dies hängt damit zusammen, daß sich das Methylorange bereits an der Neutralisation der zugesetzten Base beteiligt, wenn erst ein Teil der Essigsäure neutralisiert worden ist, während eine richtige acidimetrische Bestimmung naturgemäß an die Voraussetzung gebunden ist, daß der Indikator mit der Base erst in Reaktion tritt, wenn der zu bestimmende Stoff (bis auf einen vernachlässigbaren Bruchteil) neutralisiert worden ist. Die hier erörterte Störung tritt immer ein, wenn die Indikatorsäure der zu titrierenden Säure hinsichtlich der Stärke zu nahe steht, und sie läßt sich vermeiden, wenn man eine hinreichend schwache Säure wie Phenolphtalein als Indikator wählt.

Eine andere Beschränkung der Brauchbarkeit tritt bei der Titration von Salzsäure mit Ammoniak auf, wenn Phenolphtalein als Indikator benutzt wird. Man beobachtet in diesem Falle, daß eine merklich größere Menge Ammoniak benötigt wird, als wenn man Methylorange als Indikator benutzt. Außerdem ist der Umschlag unscharf, was besagt, daß die Salzbildung zwischen Phenolphtalein und Ammoniak (denn darauf beruht der Umschlag) träge vor sich geht und zwar deshalb, weil sich bei dem Salze einer sehr schwachen Säure mit einer mittelstarken oder schwachen Base die Gegenreaktion, d. i. die Zerlegung des Salzes durch Wasser, in störender Weise geltend macht. Hier wird also der durch die Unvollständigkeit der eigentlichen Reaktion bedingte methodische Fehler durch den im entgegengesetzten Sinne zur Geltung kommenden Fehler, dessen Größe durch den Charakter des Indikators bestimmt wird, sogar mehr als aufgewogen. Es ergibt sich daher die Notwendigkeit, je nach der Schwäche der zur Titration benutzten Base eine hinreichend starke Indikatorsäure zu wählen, so daß die Salzbildung prompt vor sich geht.

Drittens wird die Brauchbarkeit eines Indikators durch die etwa in der Lösung (eventuell als Carbonat) vorhandene oder beim Titrieren aus der Luft aufgenommene Kohlensäure beschränkt. Die Natur des Indikators macht sich dabei in der Hinsicht geltend, daß der eine (wenn er als Säure schwächer ist als Kohlensäure) erst neutralisiert wird und damit erst den Umschlag gibt, nachdem ein merklicher Teil der Kohlensäure (die also aus der im Ueberschuß vorhandenen Säure und dem in der Lauge enthaltenen Carbonat entstanden ist) neutralisiert worden ist. Da von den beiden oben ausführlicher erwähnten Indikatoren das Phenolphtalein die schwächere Säure ist, verbietet sich die Anwendung desselben überall da, wo carbonathaltige Lauge verwendet wird. Und selbst wenn man mit einer (praktisch) carbonatfreien Lauge (wie Barytwasser) arbeitet, kann man doch beobachten, daß der mit Phenolphtalein auftretende Umschlag bei uneingeschränktem Luftzutritt wieder verschwindet. Man sehe daher in diesem Falle die erste, kurze Zeit (1 Minute) stehen bleibende Rosafärbung als Umschlag an. Da sich Barytwasser wegen der beschränkten Löslichkeit des $Ba(OH)_2$ nur bis

etwa zu der Konzentration $^1/_4$ normal herstellen läßt, ist man oft darauf angewiesen, kohlensäurefreie Natronlauge herzustellen. Man macht das nach Paul durch Auflösen von reinem Natrium in Leitfähigkeitswasser, oder man löst (nach Küster) reines Natrium unter Erwärmen in Alkohol und versetzt diese Lösung mit Wasser in kleinen Portionen, wobei starke Erwärmung eintritt und der Alkohol fortkocht, oder man läßt (nach Küster) reines Natrium auf einem Trichter aus Nickeldrahtgewebe in einer feuchten Atmosphäre zerfließen (über nähere Angaben siehe eins der unten verzeichneten Bücher).

17. Herstellung von Normallösungen. Wenn man den gelösten Stoff (wie bei HCl) nicht in reinem Zustande abwägen oder sonstwie nicht direkt eine Lösung von bestimmter Konzentration herstellen kann, bereitet man zunächst durch Verdünnen einer Säure von annähernd bekanntem Gehalt eine Lösung von etwas (1 bis 2 %) höherer Konzentration und ermittelt deren Konzentration (Titer) durch eine genaue Analyse, um alsdann durch Verdünnung (am besten indem man einen Literkolben bis zur Marke füllt und aus einer Bürette die fehlende Menge Wasser zulaufen läßt) die richtige Konzentration herzustellen. Ob die ganze Operation zu dem erwünschten Ergebnis geführt hat, ist nochmals durch eine Analyse zu kontrollieren (Urprüfung). Die Gehaltsbestimmung kann sowohl auf gewichtsanalytischem Wege (etwa bei HCl durch Fällen des Cl' als AgCl, siehe unter 28, oder bei H_2SO_4 durch Fällen des SO_4'' als $BaSO_4$ siehe unter 29) wie auch durch Bestimmen des spezifischen Gewichts ausgeführt werden. Indessen, es ist zu beachten, daß so der Gehalt an $H^\cdot$ nicht direkt ermittelt wird. Es müssen dann jedenfalls besondere Maßnahmen getroffen werden, die geeignet sind, eine Abweichung von der vorausgesetzten Beziehung: $[H^\cdot] = [Cl']$ respektive $[SO_4''] = \frac{1}{2}[H^\cdot]$ oder die Gegenwart anderer Stoffe, wodurch die Richtigkeit der Ableitung der Konzentration aus dem spezifischen Gewicht in Frage gestellt würde, auszuschließen. Am sichersten ist die maßanalytische Bestimmung des Gehalts der Lösung und zwar am besten unter Anwendung desselben Indikators wie bei der späteren Verwendung der Lösung. Allerdings muß man auch dabei immer von einem Stoffe ausgehen, aus dem durch Abwägen eine Lösung von bestimmter Konzentration hergestellt werden kann. Man nennt solche Stoffe Ursubstanzen.

18. Ursubstanzen für Acidimetrie und Alkalimetrie. Die Voraussetzungen für die Verwendbarkeit eines Stoffs als Ursubstanz ist, daß er leicht in reinem Zustande herstellbar, nicht hygroskopisch und nicht leicht zersetzlich ist. Für die Einstellung von Säuren verwendet man in der Regel Na_2CO_3, das man am einfachsten durch Erhitzen von mehrmals umkristallisiertem $NaHCO_3$ auf 250 bis 300° (2 bis 4 Stunden je nach der Menge) unter Einsetzen des Platintiegels in ein Sandbad herstellt. Man kann auch von Natriumoxalat (nach Sörensen hergestellt) ausgehen, von dem man eine bestimmte Menge abwägt und durch schwaches Glühen über dem Bunsenbrenner unter Einsetzen des Tiegels in eine Asbestplatte zum Schutz gegen die Verbrennungsgase) oder über der Spiritusflamme (die keine SO_2 gibt) in Na_2CO_3 (+ eventuell Na_2O) überführt. Der Tiegelinhalt wird in Wasser gelöst und zur Titration der Säure mit Methylorange als Indikator verwendet (hierbei schadet die teilweise Ueberführung in Oxyd nichts, da vor dem Erhitzen gewogen wird, so daß man beim Erhitzen nicht so vorsichtig zu sein braucht wie bei der Ueberführung von $NaHCO_3$ in Na_2CO_3). Es sind noch viele andere Stoffe als Ursubstanzen zum Einstellen von Säuren vorgeschlagen worden; wegen weiterer Einzelheiten muß auf Spezialwerke verwiesen werden.

Den Gehalt einer Lauge ermittelt man am sichersten durch Titration mit einer eingestellten Säure. Auch reine Oxalsäure (über Herstellung siehe S. 329) läßt sich verwenden (Indikator Phenolphtalein).

19. Acidimetrische und alkalimetrische Bestimmung von Salzen. Daß man Na_2CO_3 wie eine Base zum Titrieren von Säuren verwenden kann (siehe oben), hat die besondere Bewandtnis, daß dieses Salz sich infolge Hydrolyse nach dem Schema:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2CO_3$$

wie eine schwache Lösung von NaOH verhält. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Salze anderer schwacher Säuren wie Borax ($Na_2B_4O_7$). Die Säuren müssen allerdings so schwach sein, daß sie die Salzbildung mit dem Indikator nicht beeinflussen. Darum ist Phenolphtalein als sehr schwache Indikatorsäure in diesen Fällen nicht brauchbar, allenfalls noch mit Na_2CO_3 (weil sich in diesem Falle die störende Säure durch Erwärmen austreiben läßt). — Es gibt auch Salze, die sich wie Säuren verhalten z. B. Anilinhydrochlorid $C_6H_5NH_2HCl$. Die Titration der Säure ist dann der Beschränkung unterworfen, daß die durch Hydrolyse entstandene Base (das Anilin) nicht mit dem Indikator Salz bildet.

Natürlich können auch saure Salze titrimetrisch analysiert werden. Die Basizität des Salzes ist durch die Anzahl der ionisierbaren Wasserstoffatome gegeben. Demgemäß ist das sogenannte Tetroxalat (von der Zusammensetzung $KH_3(C_2O_4)_2$ dreibasisch, das Kaliumhydrotartrat $KHC_4H_4O_6$ und das Kaliumbijodat $KH(JO_3)_2$ sind einbasisch. Welcher Indikator brauchbar ist, ergibt sich aus der Natur der entsprechenden Säure und unter Berücksichtigung von Abschnitt 16.

Uebrigens können maßanalytische Methoden auch zur Analyse sogenannter normaler Salze benutzt werden. So läßt sich der Gehalt an NH_4 in Ammonsalzen oder Salzgemischen ermitteln dadurch, daß man eine bestimmte Menge des Materials mit einem Ueberschuß stickstofffreier Natronlauge (unter Zusatz von etwas Zinkstaub zur Vermeidung von Siedeverzug) erhitzt und den entweichenden Dampf, nachdem er einen Kühler passiert hat, durch eine bekannte Menge Salzsäure streichen läßt. Indem man ermittelt, wieviel HCl durch das übergegangene NH_3 neutralisiert

worden ist, ergibt sich der Gehalt an NH_3 resp. $NH_4^{\cdot}$.

Um Schwermetallsalze, die (wie Kupfersalze) mit CO_3'' einen schwer löslichen Niederschlag geben, zu analysieren, kann man so verfahren, daß man eine bestimmte Menge des Salzes mit einer bekannten und mehr als ausreichenden Menge Na_2CO_3-Lösung versetzt, einige Minuten kocht, den Niederschlag abfiltriert und auswäscht und durch Titration des Filtrats mit einer eingestellten Säure die zur Fällung des Kations verbrauchte Menge Carbonatlösung ermittelt. Dieses Volumen (in Bruchteilen eines Liters) × Konzentration × Aequivalentgewicht (des Salzes oder Kations) ergibt die Menge des Salzes oder Kations in g.

20. Praktische Winke. Für die Ausführung maßanalytischer Bestimmungen sind noch folgende Punkte zu beachten. Da in das Endresultat jeder bei der Volummessung begangene Fehler eingeht, müssen je nach der Genauigkeit, die erstrebt wird, entsprechende Maßnahmen zur Verkleinerung derartiger Fehler getroffen werden. So ist zu berücksichtigen, daß man bei einer Ablesung an der Bürette leicht einen Fehler von 0,01 bis 0,02 ccm begehen kann. Wenn nun, wie es häufig vorkommt, bei einer Titration vier derartige Ablesungen zu machen sind, kann es sich zwar so treffen, daß die Fehler sich gerade oder zum Teil aufheben. Aber in ungünstigen Fällen würde der Gesamtablesefehler 0,04 bis 0,08 ccm betragen können. Da dieser Fehler auf die in die Rechnung eingehende Differenz zwischen den beiden Titrierflüssigkeiten (etwa Säure und Base) fällt, gewinnt dieses Moment eine um so größere Bedeutung, je kleiner das verbrauchte Volumen (eben jene Differenz) ist. Würde sie etwa nur 1 ccm betragen, so wäre das Resultat (in ungünstigen Fällen) mit einem Fehler von 4 bis 8% behaftet, ganz abgesehen von anderen, im besonderen auch von methodischen Fehlern. Hätte man sich aber so eingerichtet, daß das verbrauchte Volumen 10 ccm betragen würde (etwa durch Anwendung einer zehnmal so verdünnten Lösung oder einer zehnmal so großen Menge des Materials), so wäre der Fehler gleich auf den zehnten Teil herabgesetzt. Man mache es sich daher zur Regel, mit solchen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, daß das in die Rechnung eingehende Volumen etwa 20 ccm beträgt. Bei farbigen Lösungen, wie Permanganat und Jodlösung, sollte man besser mit noch größeren Mengen arbeiten.

Bezüglich der Verwendung verdünnter Lösungen ist noch darauf hinzuweisen, daß dabei die methodischen Fehler sehr stark in den Vordergrund treten können. In der Acidi- und Alkalimetrie ist man wegen Versagens der Indikatoren (siehe unter 16) in der Anwendung verdünnterer Lösungen beschränkt, wenn man nicht zu besonderen Kunstgriffen (wie Aetherschicht beim Jodeosin) oder physikalisch-chemischen Hilfsmitteln (Leitvermögen- oder Potentialmessungen vgl. den Artikel „Physikalisch-chemische Analyse“) seine Zuflucht nehmen will. — Schon beim Arbeiten mit $^1/_{10}$ normalen Lösungen empfiehlt es sich, besonders wenn die zu bestimmende Flüssigkeit noch weiter verdünnt ist, das Treffen des Umschlags dadurch zu erleichtern, daß man zwei entsprechende Portionen einer Lösung des bei der Neutralisation entstehenden Salzes von etwa gleicher Konzentration mit der gleichen Menge Indikator versetzt und dann die eine mit 1 bis 2 Tropfen der Base, die andere mit ebensoviel der Säure. Die Titration erfolgt dann auf einen Farbton, der zwischen den beiden Vergleichslösungen liegt. Außerdem kann man durch Wiederholung der Einstellung die Sicherheit der Bestimmung erhöhen.

21. Komplikationen bei mehrbasischen Säuren. Eine Besonderheit ist bei manchen mehrbasischen Säuren (wie H_3PO_4, H_3AsO_4) anzutreffen. Bei diesen Stoffen erfolgt nämlich die Dissoziation nicht nach dem einfachen Schema:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^{\cdot} + PO_4''',$$

sondern stufenweise:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4',$$
$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''$$
$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4'''.$$

Wenn nun, wie gerade in diesem Falle, die Stärke der Dissoziation in 1., 2. und 3. Stufe sehr ausgesprochene Unterschiede aufweist, kann es vorkommen, daß ein Indikator seinen Umschlag gibt, wenn das erste Aequivalent $H^{\cdot}$, ein anderer, wenn das zweite Aequivalent $H^{\cdot}$ neutralisiert worden ist. Dieser Fall liegt in der Tat bei der Phosphor- und ebenso bei der Arsensäure vor. Man kann diese Säuren mit Methylorange als einbasische, mit Phenolphtalein als zweibasische Säuren (freilich nicht sehr scharf) titrieren. — Hierher gehört auch der Fall, daß sich Na_2CO_3 mit Methylorange als zweisäurige und mit Phenolphtalein als einsäurige Base titrieren läßt. Die Hydrolyse erfolgt nämlich stufenweise (wegen der verschiedenen Stärke der Dissoziation der Kohlensäure in erster und zweiter Stufe) und zwar besteht, wenn gerade soviel Säure zugesetzt worden ist, daß das nach dem Schema:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

entstandene erste Aequivalent Base neutralisiert worden, d. h. wenn das Carbonat in Hydrocarbonat übergangen ist, gerade eine solche Konzentration des Wasserstoffions, daß aus dem roten Salz des Phenolphtaleins die farblose Säure entsteht.

22. Oxydimetrie. Von den Methoden, bei denen der zu bestimmende Stoff oxydiert oder reduziert wird, sollen zunächst diejenigen behandelt werden, die auf der Anwendung von Permanganat als Oxydationsmittel beruhen. Die Verhältnisse liegen hierbei insofern einfacher als man keinen besonderen Indikator braucht, vielmehr ist das Ende der Titration an dem leicht bemerkbaren Auftreten einer schwachroten Färbung zu erkennen. — In der Regel wird mit einer etwa $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$-normalen

Lösung gearbeitet. Die Normalität ist auf Aequivalente bezogen; ein Aequivalent ist dadurch definiert, daß diese Menge dieselbe Wirkung hervorbringt wie 8 g (= ½O = 1 Aequivalent) Sauerstoff. Das Aequivalentgewicht des $KMnO_4$ ist gleich $^1/_5$ des Formelgewichts, da $KMnO_4$ dem Oxyd Mn_2O_7 entspricht und das Mangansulfat, das dabei entsteht (siehe unten) dem Oxyd MnO, so daß bei der Betätigung des Permanganats als Oxydationsmittel von $2KMnO_4$ (= Mn_2O_7) dasselbe geleistet wird wie von 5 Atomen oder 10 Aequivalenten Sauerstoff. Bei Bereitung einer $^1/_1$- respektive $^1/_{10}$-normalen Lösung wären daher $\frac{KMnO_4}{5}$ = 15.8 respektive $\frac{KMnO_4}{50}$ = 1.58 g zum Liter zu lösen.

Bei Herstellung einer Permanganatlösung sieht man in der Regel davon ab, eine genau $^1/_n$-normale Lösung zu erhalten, weil infolge der Gegenwart oxydierbarer Verunreinigungen (besonders im Wasser) eine langsam fortschreitende Abnahme des Gehalts stattfindet. Vielmehr stellt man durch Abwägen der entsprechenden Menge des K-Salzes eine Lösung von annähernder Normalität her und bestimmt den Gehalt mit Hilfe einer sogenannten Normalsubstanz. Um die Lösung haltbarer zu machen, verwendet man zweckmäßig Wasser, das zuvor von alkalischer Permanganatlösung abdestilliert worden ist, filtriert die mit dem Destillat bereitete Lösung alsbald durch gereinigten (zuletzt mit $KMnO_4$ ausgekochten) Asbest und läßt sie vor der Einstellung 2 bis 3 Tage stehen. Oxydierbare Stoffe, wie Kautschuk, dürfen nicht damit in Berührung gebracht werden. Demgemäß verwendet man nur Büretten mit Glashahn. Als Normalsubstanz verwendet man das schon (unter 18) erwähnte Natriumoxalat nach Sörensen. Da bei der Oxydation der beim Ansäuern entstehenden

$$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH\end{array}$$

zu $2CO_2 + H_2O$ 1 Atom = 2 Aequivalente Sauerstoff verbraucht werden (die Reaktion ist so zu formulieren:

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O),$$

ist zur Herstellung einer $^1/_1$ resp. $^1/_{10}$ normalen Lösung $^1/_2$ resp. $^1/_{20}$ Formelgewicht des Salzes zu lösen. Wenn a ccm dieser Lösung beim Titrieren (wozu man auf 70 bis 80° erwärmt und etwa 20 ccm 25% H_2SO_4 zusetzt) b ccm Permanganatlösung verbraucht werden, für 1000 ccm also $1000\frac{b}{a}$ statt 1000 ccm, dann ist jedes Volumen der $KMnO_4$-Lösung mit dem Faktor $\frac{a}{b}$ zu multiplizieren um es auf $^1/_1$ resp. $^1/_{10}$ normal zu reduzieren. Statt des $Na_2C_2O_4$ kann man auch Oxalsäure, und zwar das Hydrat $H_2C_2O_4.2H_2O$, zum Einstellen verwenden. Wenn die reine Oxalsäure des Handels beim Erhitzen in einem Platintiegel einen wägbaren Rückstand hinterläßt, muß sie durch Umkristallisieren aus HCl (vom spezifischen Gewicht 1,04) und dann noch mehreremal aus Wasser (bis eine Probe in HNO_3 gelöst mit $AgNO_3$ keine Trübung von AgCl mehr gibt) gereinigt werden. Um zu dem richtigen Hydrat zu gelangen, läßt man das abgesaugte Material in einer Kristallisierschale (unter Schutz vor Staub!) an der Luft liegen. Durch Wägen nach größeren Zeiträumen kann festgestellt werden, ob die Kristalle alle anhaftende Feuchtigkeit abgegeben haben. Durch Titrieren mit einer eingestellten Lauge kann übrigens die Zusammensetzung der Säure kontrolliert werden. — Das alkalimetrische Aequivalent ist hier mit dem reduzimetrischen identisch, was beiläufig nicht allgemein der Fall ist (Beispiel: Vom Tetroxalat, siehe S. 327, das auch, freilich wegen Schwankungen in der Zusammensetzung mit geringerem Verlaß als Normalsubstanz in der Alkalimetrie und Oxydimetrie benutzt werden kann, ist das alkalimetrische Aequivalent = $^1/_3$ vom Formelgewicht, das oxydimetrische = $^1/_4$, da $1KH_3(C_2O_4)_2 = 2H_2C_2O_4$).

Außerdem können auch Ferroammoniumsulfat (sogenanntes Mohrsches Salz) und metallisches Eisen (sogenannter Blumendraht) zum Einstellen von Permanganatlösungen benutzt werden. Indessen beide Stoffe stehen den zuerst genannten an Brauchbarkeit nach.

Zum Ansäuern wird, wenn nicht besondere Umstände die Anwendung verbieten (wie z. B. bei der Gehaltsbestimmung von Bleisuperoxyd) Schwefelsäure angewendet (Konz. 1:4 verdünnt). Salpetersäure eignet sich nicht, weil konzentrierte Lösungen oft niedere Oxyde des Stickstoffs enthalten, die Permanganat reduzieren. Der Anwendung von Salzsäure steht in vielen Fällen nichts im Wege. Wenn aber Eisensalze zugegen sind, muß davon abgesehen werden, weil sie (und zwar im besonderen Ferrosalze) einen Mehrverbrauch von Permanganat bedingen, der auf der Oxydation von Cl' beruht und (nach Manchot) auf die intermediäre Bildung eines Superoxyds des Eisens (wahrscheinlich der Stufe Fe_2O_5) zurückzuführen ist. Wenn man doch genötigt ist, in salzsaurer Lösung zu arbeiten, setzt man etwa 2 g Mangansulfat hinzu.

Permanganatlösung ist sehr weitgehender Anwendung fähig, so zur Bestimmung des Eisengehalts von Ferrosalzen, von Ferrocyankalium, zur indirekten Bestimmung von Stoffen, die, wie Chlorate, Nitrate und Persulfate, Ferrosalze oxydieren, ferner zur Titration von Oxalsäure und Stoffen, die als Oxalate fällbar sind ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$), von Nitriten, Superoxyden (von Mn, Pb), Wasserstoffsuperoxyd und zur Ermittelung des Gehalts an organischer Substanz in Trinkwässern.

Für die Ableitung der Menge des zu bestimmenden Stoffs hat man sich über die erforderliche Sauerstoffmenge die in dem Unterschied der Zusammensetzung zum Ausdruck kommt, Rechenschaft zu geben oder bei Elektrolyten über die Zahl der aufgenommenen positiven oder abgegebenen negativen Ladungen. Einem Liter $^1/_n$- normaler $KMnO_4$-Lösung entspricht die-

jenige Menge, welche 1/n Aequivalent Sauerstoff verbraucht (also $\frac{1}{2}nH_2C_2O_4 . 2H_2O$) oder 1/n derjenigen Salzmenge, welche eine positive Ladung aufnimmt oder eine negative Ladung abgibt (wie $1Fe^{\cdot\cdot}$ resp. $1FeSO_4 . 7H_2O$).

23. Kaliumbichromat als Oxydationsmittel. Ein anderes in der Maßanalyse verwendbares Oxydationsmittel ist das Kaliumbichromat. Man arbeitet ebenfalls in saurer Lösung und zwar kann bei der Bestimmung von Ferrosalz (nach Penny) sowohl in schwefel- wie in salzsaurer Lösung gearbeitet werden. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6FeCl_2 = 2KCl + 2CrCl_3 + 6FeCl_3 + 7H_2O.$$

resp. einfacher als Ionenreaktion geschrieben:

$$Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} + 6Fe^{\cdot\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O.$$

Da grünes Chromisalz entsteht, muß ein Indikator benutzt werden, um das Ende der Reaktion zu erkennen d. h. den Moment, in welchem das vorhandene Ferrosalz gerade aufgebraucht ist. Zu dem Zweck wird ein Tropfen frisch bereitete verdünnte Lösung von reinem Kaliumferricyanid auf eine weiße Unterlage (Porzellandeckel) gebracht und dazu wird von Zeit zu Zeit ein Tropfen der Lösung gegeben (Tüpfelmethode). Solange noch viel Ferrosalz vorhanden ist, entsteht eine Blaufärbung an der Stelle, wo die Tropfen zusammenfließen, bei Gegenwart von nur kleinen Mengen eine Grünfärbung. Man titriert, bis keine Grünfärbung mehr wahrnehmbar ist.

24. Jodometrie. Unter dieser Ueberschrift sind zahlreiche Methoden zu erwähnen, die entweder auf der Oxydierbarkeit vieler Stoffe durch Jod beruhen oder darauf, daß andere Oxydationsmittel, die Jod aus Kaliumjodid abscheiden, durch Titration des Jods mit einer Lösung von Thiosulfat oder arseniger Säure bestimmt werden. Uebrigens braucht die Oxydation nicht immer durch die Abscheidung von Jod zu gehen. Man kann vielmehr, wie bei der Chlorkalkbestimmung, das Oxydationsmittel auch auf ein bekanntes Volumen Arsenigsäurelösung einwirken lassen und durch Titration mit Jodlösung feststellen, wieviel durch den Chlorkalk oxydiert worden ist.

Da Jod bei der Betätigung als Oxydationsmittel nach dem Schema: $J_2 + H_2O = 2HJ + O$ soviel leistet wie ein Aequivalent Sauerstoff, ist auf 1 Liter 1/1 respektive 1/10-normaler Lösung 1/1 respektive 1/10 Verbindungsgewicht Jod zu lösen. Dasselbe ergibt sich, wenn man den Vorgang als Ionenreaktion schreibt: $J = J' + (^{\cdot})$ respektive $J + (') = J'$, welche Gleichungen besagen, daß der Uebergang von Jod in Jodion nur erfolgt, wenn ein Stoff zugegen ist, der die gleichzeitig entstehende positive Ladung aufnehmen kann, wie $Fe^{\cdot\cdot}$ ($J + Fe^{\cdot\cdot} = J' + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$), oder ein solcher, der eine negative Ladung abgeben kann, wie Thiosulfation S_2O_3'' ($2S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2J'$).

Da Jod sich in Wasser nur spärlich löst, wird die Lösung (man arbeitet in der Regel mit 1/10 oder 1/20-normaler Lösung, kann aber auch noch gut 1/100 normale Lösung verwenden) unter Zusatz von KJ bereitet (auf Grund der Bildung eines komplexen Trijodions J_3', siehe „Jod" im Artikel „Fluorgruppe"). Auf 12,7 g Jod werden 20 bis 25 g KJ angewendet.

Das Jod wird mit KJ in einem Teil (1/10) des Wassers gelöst und erst nachdem vollständige Auflösung eingetreten ist, wird der Rest des Wassers zugegeben (wenn man gleich das gesamte Wasser hinzugibt, erfolgt die Auflösung langsamer und es treten leicht, infolge unvollständiger Auflösung, nachträglich noch merkliche Zunahmen der Konzentration ein). Man verzichtet meistens auch hierbei auf die Herstellung einer genau 1/10 oder 1/20-normalen Lösung, und stellt vielmehr eine von möglichst annäherndem Gehalt her. Der Abweichung von der beabsichtigten Normalität wird mit Hilfe eines Reduktionsfaktors, wie auf S. 329 angegeben, Rechnung getragen. — Da Jod auf Kautschuk einwirkt, benutzt man (wenigstens bei Lösungen, die stärker als 1/100-normal sind) Büretten mit Glashahn.

Außerdem sind noch folgende Lösungen in Gebrauch; Arsenige Säure. Einem Verbindungsgewicht Jod entspricht 1/4 Formelgewicht As_2O_3, da As_2O_3 zur Ueberführung in As_2O_5 4 Aequivalente Sauerstoff benötigt.

Zur Herstellung von 1/10-normaler As_2O_3-Lösung wird daher 1/40 Formelgewicht (am besten vorher sublimierter) As_2O_3 genau abgewogen und in der erforderlichen Menge KOH oder NaOH gelöst. Dann wird die Lösung bis zur sauren Reaktion mit HCl versetzt und darauf $NaHCO_3$ zugegeben, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und noch 10 bis 20 g mehr, und schließlich bis zur Marke aufgefüllt. Der Ueberschuß von Bicarbonat ist erforderlich, um die bei der Reaktion mit Jod nach der Gleichung:

$$2J_2 + As_2O_3 + 2H_2O \rightleftarrows As_2O_5 + 4HJ \text{ resp.}$$
$$2J + AsO_3''' + H_2O \rightleftarrows AsO_4''' + 2H^{\cdot} + 2J'$$

entstehende Säure ($H^{\cdot}$) zu neutralisieren. Bei ungenügender Menge von Bicarbonat macht sich die Gegenreaktion in störender Weise geltend. Und stärkere Neutralisationsmittel wie Na_2CO_3 oder gar NaOH sind nicht brauchbar, weil diese Stoffe einen Mehrverbrauch von Jod bedingen (Washburn, J. Am. Ch. Soc. 30, 31. 1908).

Für alle Titrationen von Jod in saurer Lösung verwendet man Natriumthiosulfatlösung.

Von dem im Handel erhältlichen Salz ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$) werden zur Herstellung einer 1/10-normalen Lösung 24,9 g zu einem Liter gelöst. — Die Lösung kann zwar unmittelbar gebraucht werden. Da aber infolge der schwer vermeidbaren Gegenwart von Kohlensäure eine langsam vor sich gehende Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel nach dem Schema: $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_3' + S$ stattfindet, ist es zweckmäßig die Lösung vor der Einstellung einige Tage stehen zu lassen.

Die Einstellung der jodometrischen Lösungen kann auf sehr verschiedene Weise

erfolgen. Entweder man geht von ganz reiner arseniger Säure aus, bereitet davon eine Lösung, stellt damit die Jodlösung ein, und schließlich gegen diese die Thiosulfatlösung. Oder man stellt die Thiosulfatlösung gegen eine besondere Normalsubstanz ein und ermittelt dann die Normalität der Jodlösung. — Von den zahlreichen Stoffen, die als Ursubstanz in Betracht kommen (reines Jod, K-Bichromat, K-Bijodat, K-Permanganat und andere) soll hier nur auf das Bichromat eingegangen werden. Das Verfahren besteht darin, daß durch die oxydierende Wirkung des K-Chromats (+ Säure!) aus K-Jodid eine dem Uebergang von Bichromat in Chromisalz entsprechende Menge Jod abgeschieden wird. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 14HCl = 8KCl + 2CrCl_3 + 3J_2 + 7H_2O$$

respektive als Ionengleichung geschrieben:

$$Cr_2O_7'' + 6J' + 14H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3J_2 + 7H_2O.$$

Es werden also durch ein Formelgewicht $K_2Cr_2O_7$ sechs Aequivalente Jod in Freiheit gesetzt. Demgemäß ist zur Herstellung einer $^1/_{10}$ respektive $^1/_{20}$-normalen Bichromatlösung $^1/_{60}$ respektive $^1/_{120}$ Formelgewicht des Salzes zu 1 Liter zu lösen.

Das reine K-Bichromat des Handels wird durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt und durch längeres Erhitzen auf 130 bis 150° vollkommen von anhaftendem Wasser befreit. Von dem Salz wird dann die entsprechende Menge und zwar 2,4498 g zu 1 l $^1/_{20}$-normaler Lösung gelöst. Diese Menge ist etwas kleiner als $^1/_{20}$ $K_2Cr_2O_7$, um der durch den Luftsauerstoff abgeschiedenen Jod-Menge Rechnung zu tragen. Die übrigen Stoffe werden in folgender Konzentration angewendet: KJ-Lösung 17 g zu 500 ccm, HCl vom spezifischen Gewicht 1,10 im Verhältnis 1:4 verdünnt. Die drei Stoffe werden in eine Flasche (250 ccm) mit Glasstöpsel abgemessen und zwar als letzte eine von denen (KJ oder HCl), die nicht genau abpipettiert zu werden brauchen, weil ein Ueberschuß davon angewendet wird. Bei der Titration (in dieser Flasche) ist darauf zu achten, daß kein Jod entweicht. Das Ende der Titration erkennt man mit Hilfe von Stärkelösung, die mit freiem Jod blaue Jodstärke gibt. Beim Einstellen der Thiosulfatlösung mit Bichromat tritt aber nicht Entfärbung ein (wie sonst bei der Titration von Jod mit Thiosulfat), sondern es erfolgt Umschlag von tiefblau in hellgrün (Farbe des Chromisalzes).

Die Ermittelung des Faktors zur Reduktion eines beliebigen Volumens der Jodlösung auf ccm $^1/_{10}$ resp. $^1/_{20}$-normaler Lösung geschieht in der auf S. 329 angegebenen Weise. Der **Indikator** (Stärkelösung) wird bereitet durch Anreiben der entsprechenden Menge (2%) sogenannter löslicher Stärke mit kaltem Wasser zu einem Brei, der mit siedendem Wasser auf das erforderliche Volumen gebracht wird. Von dieser Lösung werden bei jeder Titration 2 bis 5 ccm zugesetzt. Da Stärkelösung leicht verdirbt, setzt man in der Regel etwas Quecksilberjodid zu. Eine so bereitete oder gestandene Lösung, die auf Zusatz von Jodlösung keine rein blaue Farbe gibt, ist zu verwerfen.

Ueber die Natur der blauen Jodstärke bestehen noch Meinungsverschiedenheiten. Sicher ist, daß außer Jod und Stärkelösung auch Jodid zur Bildung notwendig ist. Demgemäß hat man zu beachten, daß beim Arbeiten mit sehr verdünnten Jodlösungen der Umschlag nur prompt erfolgt, wenn der zu titrierenden Lösung auf etwa 150 ccm 1 gKJ hinzugefügt wird.

Die Bestimmungen, die mit Hilfe jodometrischer Lösungen ausgeführt werden können, sind außerordentlich zahlreich. Zunächst Stoffe, die, wie Verbindungen des dreiwertigen Arsens und Antimons, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Sulfide, ferner Formaldehyd, direkt durch Jod oxydierbar sind. Ferner die große Zahl der Stoffe, die aus Kaliumjodid Jod abscheiden: Ferrisalze, Kalium-Ferricyanid, Kupfersalze, die freien Halogene, Hypochlorite, Chlorate, Peroxyde, Ozon, Arsensäure und Verbindungen des fünfwertigen Antimons und andere.

25. **Fällungsanalysen, Argentometrie.** Von den Reaktionen, die auf der Bildung schwer löslicher Stoffe beruhen, sollen hier nur die argentometrischen Methoden Erwähnung finden, bei denen es sich um die Bestimmung von Silberion durch Titration mit Natriumchlorid respektive Ammoniumrhodanid oder umgekehrt um die Bestimmung der Ionen der Halogene durch Titration mit Silbernitrat handelt. Es sind dabei die beiden Fälle auseinanderzuhalten, daß die Titration in neutraler oder saurer Lösung ausgeführt wird. Im ersteren, einfacheren Falle wird nach Mohr als Indikator **Kaliumchromatlösung** (1 bis 2 Tropfen gesättigter Lösung) benutzt. Wenn zu der neutralen Chloridlösung (nach Zusatz von K_2CrO_4) portionenweise Silbernitratlösung zugegeben wird, findet zunächst nur Abscheidung von weißem Silberchlorid statt, da die dem Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids entsprechende Silberionenkonzentration (10^{-5}) kleiner ist als die dem Löslichkeitsprodukt (9×10^{-12}) der Ag_2CrO_4 entsprechende Konzentration des Silberions: 2.6×10^{-4} und obendrein die Konzentrationen der fällbaren Ionen (Cl' respektive CrO_4'') sehr verschieden sind, die des Chlorions namentlich zuerst sehr viel größer ist als die des Chromations. Von einem gewissen Moment der Zugabe von Silbernitrat an, wenn die Konzentration des Chlorions hinreichend weit gesunken ist, setzt die Abscheidung von rotem Silberchromat ein, was sich bei einiger Uebung leicht und ziemlich scharf erkennen läßt. Falls man zuviel Silbernitratlösung hinzugegeben hat, kann man durch Chloridlösung die bestehende Gelbfärbung (des Gemisches von weißem AgCl und rotem Ag_2CrO_4) wieder beseitigen, um den Umschlag von neuem hervorzurufen.

— Nach Zugabe der dem Chlorid äquivalenten Menge von Silbernitrat ist zwar die Fällung des Chlorids noch nicht beendet; aber da die Abscheidung des Silberchromats erst eintritt, wenn die der Sättigung an Silberchlorid entsprechende Silberionenkonzentration um einen bestimmten Betrag überschritten ist, ergibt die Ableitung der Chloridmenge aus dem verbrauchten Volumen der Silbernitratlösung sogar etwas zu hohe Resultate.

Die erforderliche Lösung von Silbernitrat ($^1/_{10}$ resp. $^1/_{20}$-normal) bereitet man durch Auflösen von $^1/_{10}$ resp. $^1/_{20}$ Formelgewicht des reinen Salzes. Die Einstellung erfolgt am besten gegen reines Natrium- oder Kaliumchlorid. Die durch Umkristallisieren (KCl) oder Fällen mit Alkohol (NaCl) gewonnenen Salze müssen (durch Erhitzen auf 160°) scharf getrocknet werden.

Ebenso wie Chloride, lassen sich Bromide, Jodide und einfache Cyanide bestimmen. Die letzteren kann man auch ohne Indikator titrieren, indem man Silbernitratlösung zur Cyanidlösung tropfen läßt, bis die zunächst entstehende Trübung von Silbercyanid, die beim Umrühren infolge Bildung von komplexem Kaliumsilbercyanid zunächst verschwindet:

$$KCN + AgNO_3 = AgCN + KNO_3$$
$$KCN + AgCN = KAg(CN)_2,$$

bestehen bleibt. Dann ist das Verhältnis $1AgNO_3:2KCN$ überschritten und jeder Tropfen bewirkt Abscheidung der entsprechenden Menge Silbercyanid:

$$KAg(CN)_2 + AgNO_3 = Ag_2(CN)_2 + KNO_3.$$

26. Die Titrationen in saurer Lösung. Diese können (nach Volhard) mit oder (nach Gay Lussac) ohne Indikator ausgeführt werden. Da das letztere Verfahren nur spezielleres Interesse hat, soll hier nur auf die Volhardsche Methode eingegangen werden. Bei diesem Verfahren kommt außer den bereits erwähnten Lösungen noch Rhodanlösung zur Anwendung. Und als Indikator dient Ferriammoniumsulfatlösung, das einen Ueberschuß von Rhodanid durch Bildung von rotem Ferrirhodanid anzeigt. Damit der Umschlag deutlich ausfällt, ist es freilich notwendig, daß eine hinreichende Menge Säure (HNO_3) vorhanden ist. Sonst stört die rote Farbe des Ferrisalzes, von dem man (um den Umschlag zu verschärfen) eine ziemlich große Menge (5 ccm gesättigte Lösung) zusetzt. Wenn zu dem Gemisch: Silbernitrat, Indikator und Säure, das farblos sein soll, Rhodanidlösung zugesetzt wird, fällt zunächst Silberrhodanid aus, bis schließlich eine schwache Rötung der Flüssigkeit über dem Niederschlag sich geltend macht. Falls man übertitriert, zuviel Rhodanid zugefügt hat, kann man die Flüssigkeit durch Zugabe von Silbernitrat wieder entfärben.

Die Bestimmung von Cl′, Br′ oder J′ in saurer Lösung wird nach dieser Methode in der Weise ausgeführt, daß man die Lösung mit einer genau abgemessenen und zur Fällung des Halogenions mehr als ausreichenden Menge Silbernitratlösung versetzt und die nicht zur Fällung als AgCl, AgBr respektive AgJ verbrauchte Menge Silberion mit Rhodanidlösung (Indikator Eisenalaun, eventuell unter Zugabe von HNO_3 bis zur Entfärbung vor Zugabe des Rhodanids) zurücktitriert. — Bei der so ausgeführten Bestimmung von kleinen Mengen Chlorid können allerdings fehlerhafte Resultate erhalten werden, wenn das Silberchlorid vor dem Titrieren mit Rhodanid nicht abfiltriert wird. Nach V. Rothmund und A. Burgstaller (Z. f. anorg. Ch. 63, 330, 1909) kann man diese Fehlerquelle auch dadurch umgehen, daß man einen großen Ueberschuß von Silbernitrat anwendet und die Flüssigkeit, in der das Silberchlorid suspendiert ist, mit Aether versetzt, bis zwei Schichten auftreten und in der Kälte schüttelt, bis Klärung eingetreten ist.

Die Silbernitratlösung wird gegen reines KCl oder NaCl (siehe unter 25) und zwar am besten auf dieselbe Weise eingestellt wie bei den späteren Bestimmungen unbekannter Cl′-Mengen, die Rhodanidlösung gegen die Silbernitratlösung.

Außer den hier behandelten argentometrischen Methoden gibt es noch zahlreiche andere Verfahren, die auf der Bildung schwer löslicher Stoffe beruhen, wie die Bestimmung von Phosphorsäure als Uranylphosphat, die Bestimmung der Härte von Wasser und die Bestimmung von Zucker auf Grund der reduzierenden Wirkung gegenüber alkalischer Cuprisalzlösung nach Trommer-Fehling-Soxhlet, worüber in Spezialwerken nähere Angaben zu finden sind.

Gewichtsanalyse oder Gravimetrie.

27. Allgemeines. Wie unter 11 dargelegt worden ist, kommen die gravimetrischen Methoden darauf heraus, daß eine bestimmte Menge des zu analysierenden Stoffs (A) mit einem anderen Stoffe (B) oder mehreren in Wechselwirkung gebracht und so der eine Bestandteil von A in eine andere Verbindung (C) von bekannter Zusammensetzung übergeführt wird. In sehr vielen Fällen wird als Stoff C ein schwer löslicher gewählt, so daß beim Vermischen von A und B ein Niederschlag entsteht. — Der aus der Menge von C über die Zusammensetzung von A abgeleitete Schluß ist auf die Voraussetzung gegründet, daß A vollständig (oder wenigstens bis auf einen vernachlässigbaren Bruchteil) in C übergeführt worden ist (siehe unter 10), und weiter, daß die Zusammensetzung von C oder des Stoffs, der gewogen wird (in manchen Fällen, siehe

unter 30, macht sich eine weitere stoffliche Umwandlung nötig) eine vollkommen einheitliche ist.

Diese einleuchtenden Voraussetzungen sind zwar in manchen Fällen auf verhältnismäßig einfache Weise zu erfüllen. Es gibt indessen zahlreiche Fälle, in denen man nur durch einen bei Befolgung einer bestimmten Arbeitsvorschrift stattfindenden Ausgleich von nicht näher bekannten Fehlern entgegengesetzten Vorzeichens zu befriedigenden Ergebnissen gelangt. Die spezielle Gewichtsanalyse kommt geradezu auf die Mitteilung einer Sammlung von derartigen Vorschriften heraus. Da sich dieses Vorgehen bei dem beschränkten Raum von selbst verbietet, soll eine geeignete Auswahl von Fällen ausführlicher behandelt werden, während im übrigen für die einzelnen Bestandteile (unter 32) nur die wichtigsten Bestimmungsformen mit ergänzenden Bemerkungen angegeben werden sollen.

28. Bestimmung von Chlor- oder Silberion als Silberchlorid. Als Fällungsmittel dient entweder Silbernitrat oder ein Chlorid (respektive Salzsäure). Die zu fällende Lösung wird mit wenig (10 bis 20 Tropfen) verdünnter HNO_3 angesäuert und nach Verdünnen auf 100 bis 200 ccm und Erwärmen auf 60 bis 70° wird das Fällungsmittel (ebenfalls verdünnt) in dünnem Strahle (am besten durch ein zu einem Trichter mit feiner Spitze ausgezogenes Reagensglas) hinzugegeben. Man überzeuge sich stets, ob man genug Fällungsmittel zugegeben hat, indem man den Niederschlag zu Boden sitzen läßt und zusieht, ob ein weiterer Zusatz einer kleinen Menge des Fällungsmittels noch eine Abscheidung bewirkt. Durch einen mäßigen Ueberschuß wird die Ausfällung infolge Verminderung der Löslichkeit (s. d. Art. „Chemisches Gleichgewicht“) weiter getrieben. Aber die Anwendung eines allzu reichlichen Ueberschusses ist nicht nur zwecklos, weil die überhaupt erreichbare Verminderung der Löslichkeit schon durch einen mäßigen Ueberschuß bewirkt wird, sondern es können direkt Störungen dadurch herbeigeführt werden. Manche Niederschläge sind nämlich in konzentrierteren Lösungen des Fällungsmittels leicht löslich. Außerdem erschwert man sich die Arbeit des Auswaschens.

Sobald der Niederschlag sich soweit abgesetzt hat, daß die Flüssigkeit klar geworden ist (was sich durch Umrühren mit einem Glasstabe beschleunigen läßt), kann filtriert werden. In vielen Fällen ist es allerdings zweckmäßig, einige (2 bis 4) Stunden vor dem Filtrieren zu warten (siehe unter 29), nämlich immer, wenn die Abscheidung langsam vor sich geht, was man daran erkennt, daß die Fällung nicht gleich nach Zugabe der ersten Tropfen des Fällungsmittels entsteht.

Zum Filtrieren benutzt man für quantitative Zwecke aschefreie Filter oder sogenannte Goochtiegel (siehe im Artikel „Chemische Apparate“ unter 5c). Durch langsames Neigen des Becherglases suche man zu erreichen, daß möglichst wenig Niederschlag auf das Filter gelangt. Um die eingeschlossenen und adsorbierten Salze zu beseitigen, muß der Niederschlag noch mit Wasser oder einer Salzlösung ausgewaschen werden. Das Auswaschen ist naturgemäß so lange fortzusetzen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr auf eines der Ionen des Fällungsmittels gibt. Da aber beim Waschen immer auch etwas von dem gefällten Stoff in Lösung geht (dessen Menge von der Löslichkeit und der Lösungsgeschwindigkeit abhängt), muß man darauf bedacht sein, mit möglichst wenig Waschflüssigkeit auszukommen. Es ist dabei noch zu beachten, daß es, wie Ostwald gezeigt hat, wirksamer ist, „vielemal mit kleinen Portionen Wasser auszuwaschen als einigemal mit großen“. — Wenn möglich wird man zum Auswaschen warmes oder heißes Wasser benutzen, da das Filtrieren kalter Flüssigkeiten langsamer vor sich geht. Aber, da dadurch auch leicht größere Verluste herbeigeführt werden, nämlich immer, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, bleibt diese Maßnahme auf sehr wenig lösliche Stoffe beschränkt. So verbietet sich beispielsweise auch im Falle des Silberchlorids die Anwendung von heißem Wasser, da 100 ccm Wasser von 100° etwa 2 mg AgCl lösen, während dieselbe Menge Wasser von Zimmertemperatur nur etwa 0,15 mg aufnimmt. — Bei sehr genauen Bestimmungen muß die Waschflüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft und was sich dabei ausscheidet, auf einem besonderen Filterchen gesammelt werden.

Dem Wasser wird etwas (auf 100 ccm etwa 10 bis 20 Tropfen) HNO_3 zugesetzt, um zu verhindern, daß Silberchlorid kolloidal in Lösung geht.

Wenn man das unterläßt, kann man bemerken, daß sich in den oberen Schichten der gesammelten Waschflüssigkeit eine feine Trübung bildet. Dies hängt mit dem bei vielen amorphen Stoffen vorkommenden Verhalten zusammen, daß sich der auszuwaschende Stoff in dem Waschwasser zu einer ohne besondere Hilfsmittel ganz klar erscheinenden Flüssigkeit verteilt (kolloidal löst), wenn die an dem Niederschlag haftenden Salze hinreichend weit ausgewaschen sind. Sobald die letzten Portionen zu den vorher abgelaufenen Mengen gelangen, wird der kolloidal gelöste Stoff gefällt, und es entsteht eine direkt sichtbare Trübung. Diese Erscheinung ist je nach dem kolloidalen Charakter des Stoffs verschieden stark ausgeprägt; sie macht sich in besonders ausgesprochener Weise bei manchen Sulfiden geltend. Bei AgCl, das in der Hitze gefällt worden ist, ist die hier erörterte Erscheinung zwar be-

merkbar, aber nicht so ausgeprägt, daß größere Verluste entstehen können. Und durch einen Zusatz von HNO_3 zum Waschwasser (die beiläufig nicht wie bei den Salzen einer schwächeren Säure, z. B. Silberoxalat, „chemisch lösend" wirkt) kann die Störung völlig beseitigt werden.

Das ausgewaschene Silberchlorid wird zur Vorbereitung für die Wägung getrocknet. Wenn man mit Papierfiltern arbeitet, muß man Sorge tragen, daß die Temperatur von 100° nicht erheblich überschritten wird; sonst kann Verkohlung eintreten. Das auf einem Goochtiegel mit Asbesteinlage gesammlte AgCl erhitzt man, nachdem es bei 100° vorgetrocknet worden ist, einige Zeit auf etwas höhere Temperatur, etwa 160°, um sicher zu gehen, daß alles Wasser ausgetrieben wird. Die Dauer des Erhitzens richtet sich nach der Menge des Niederschlags. Wenn man, wie in den meisten Fällen, mit Mengen von 0,2 bis 0,5 g arbeitet, erhitze man wenigstens 1 bis 3 Stunden lang, ehe man zum ersten Male wägt.

Das auf dem Papierfilter gesammelte und getrocknete Silberchlorid wird zur weiteren Verarbeitung vom Filter gelöst und auf einem Uhrglas gesammelt (wobei man, um abgefallene Teilchen leicht aufnehmen zu können, Glanzpapier unterlegt). Das Filter wird in einem schräg gestellten Porzellantiegel verbrannt (Platin ist nicht verwendbar, wenn der Stoff leicht reduzierbar ist!). Das Erhitzen ist bei Zutritt von Luft und unter Veränderung der Lage des Tiegels so, daß alle Teile der Wandung erhitzt werden, fortzusetzen, bis die kohligen Produkte völlig verschwunden sind. Nach dem Erkalten gibt man zu dem Rückstand (der infolge Reduktion beim Verbrennen des Filters immer etwas Silber enthält) ein paar Tropfen HNO_3 und nach kurzem Erhitzen auch etwas HCl. Die Säuren werden durch Erwärmen auf dem Wasserbad vertrieben. Dann wird zu dem Inhalt die abgelöste Menge des AgCl gegeben, und es wird nunmehr über kleingedrehter Flamme des Bunsenbrenners (unter Hin- und Herbewegen) erhitzt, bis das AgCl zu schmelzen beginnt. (Wie man sieht, ist das Arbeiten mit dem Goochtiegel einfacher, und es setzt weniger Fertigkeiten voraus. Dazu kommt, daß man mit einer Asbesteinlage mehrere Bestimmungen hintereinander ausführen kann.)

Die Temperatur, bis zu welcher ein Stoff zu erhitzen ist, wird nach der einen Seite durch die Flüchtigkeit des Stoffs, der so beseitigt werden soll, begrenzt und nach der anderen durch die Verdampfbarkeit des zu trocknenden Stoffs. Da es sich im Falle des AgCl nur um die Vertreibung von Wasser handelt, sollte man eigentlich mit einer Temperatur von etwa 100° auskommen. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß man das vom AgCl eingeschlossene Wasser nicht völlig austreiben kann, wenn man nicht einige Zeit auf 160° erhitzt. Da AgCl sich erst oberhalb des Schmelzpunkts (480 bis 490°) in merklichem Betrage verflüchtigt, hat man nach oben einen ziemlich weiten Spielraum. Gleichwohl ist es rätlich, das Erhitzen abzubrechen, wenn Verflüssigung eintritt.

Nach dem Erhitzen wird der Tiegel mit Inhalt in einem sogenannten Exsikkator, der mit einem Trockenmittel, wie $CaCl_2$, H_2SO_4 oder P_2O_5, beschickt ist, gebracht, worin man ihn erkalten läßt. Warme Gegenstände erzeugen nämlich eine Luftströmung und erscheinen daher zu leicht. Wollte man aber die erhitzten Gegenstände direkt im Arbeitsraum abkühlen lassen, so wäre zu befürchten, daß je nach der Hygroskopizität des Materials und je nach dem Wasserdampfgehalt der Luft und der Dauer des Wartens zum Wägen wechselnde Mengen Wasser wieder aufgenommen werden. Bei besonders hygroskopischen Substanzen kann man schon während der Wägung eine Gewichtszunahme beobachten, wenn man nicht im Wagekasten ein Schälchen mit einer Trockensubstanz aufstellt oder Maßnahmen trifft, die (wie vorheriges Auflegen der Gewichte) eine rasche Wägung ermöglichen. Um sicher zu gehen, daß der auszutreibende Stoff tatsächlich entfernt worden ist, und um einem Fehler beim Wägen vorzubeugen, erhitzt und wägt man wenigstens zweimal, nötigenfalls so oft, bis bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen nur kleine Differenzen, je nach der Empfindlichkeit der Wage 0,2 bis 0,4 mg (wobei man auf etwaige Verschiebung des Nullpunktes der Wage Rücksicht zu nehmen hat), erhalten werden.

Die Ableitung der Menge des Chlors oder des Silbers geschieht durch Multiplikation der gefundenen Menge AgCl mit dem Quotienten $\frac{Cl}{AgCl}$ respektive $\frac{Ag}{AgCl}$. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß es von Vorteil ist, wenn der Faktor einen kleinen Wert hat, weil damit ein auf mechanischem Verlust beruhender Fehler verkleinert wird (aber nur der absolute, nicht der relative). — Ebenso ist es günstig, wenn der Stoff kleines spezifisches Gewicht hat und der Niederschlag nicht gar so feinkörnig ist, daß er im trockenen Zustande leicht verstäubt.

29. Bestimmung von SO_4'' oder $Ba^{\cdot\cdot}$ als $BaSO_4$. Bei dieser Bestimmung tritt eine Fehlerquelle, die schon beim AgCl erwähnt wurde, nämlich die der Einschließung von Salzen besonders stark in den Vordergrund. Die Fällung wird ebenfalls durch langsames Vermischen hinreichend verdünnter und möglichst heißer Lösungen bewerkstelligt. Der letztere Umstand ist bei der Fällung von $BaSO_4$ von besonderer Bedeutung, weil man sonst einen so feinkörnigen Niederschlag erhält, daß beim Filtrieren und Waschen sehr leicht Verluste eintreten, was um so bedenklicher ist, als die „durchgegangenen" feinsten Körnchen sehr leicht

der Wahrnehmung entgehen. Man kann zwar einen feinkörnigen Niederschlag vermöge der verschiedenen Löslichkeit kleiner und großer Körner (kleine sind leichter löslich als größere) durch längeres Erhitzen nach dem Fällen in einen solchen von durchschnittlich größerem Korn verwandeln (wobei die kleinsten Kristalle in Lösung gehen und die großen, in bezug auf welche die gegenüber den kleinen Kristallen gesättigte Lösung übersättigt ist, wachsen). Aber dieses Hilfsmittel erweist sich als unzureichend, wenn man nicht von vornherein möglichst große Kristalle erzeugt hat. Um das zu erreichen, kommt es darauf an, daß man keinen zu starken Uebersättigungsgrad herstellt. Man gebe daher namentlich zu Anfang das Fällungsmittel in kleinen Portionen zu und sorge durch Umrühren für gleichmäßige Verteilung. Dann erübrigt sich in der Regel längeres Erhitzen und es genügt, wenn die Flüssigkeit mit Niederschlag noch 30 bis 60 Minuten lang bis nahe zum Sieden erhitzt wird.

Beim Filtrieren kann man Verlusten vorbeugen, wenn man keine Saugvorrichtungen (wie Verlängerung des Trichterrohres zur Erzeugung eines Unterdrucks) anwendet und beim Waschen das Wasser nicht zu lebhaft aufspritzt. Es gibt übrigens besonders feinporiges Filtrierpapier. Doch kommt man bei der nötigen Vorsicht auch mit den gewöhnlichen quantitativen Filtern durch.

Zum Waschen kann man, da die Löslichkeit des $BaSO_4$ bei weitem nicht so stark mit der Temperatur zunimmt, und die Auflösung auch nicht so schnell vor sich geht, wie beim AgCl, ohne Bedenken heißes Wasser anwenden. Auf 600 ccm Waschwasser hat man dann mit einem Verlust von etwa 1 mg $BaSO_4$ zu rechnen. An Stelle von Papierfiltern kann man natürlich ebensogut Goochtiegel mit Asbesteinlage anwenden. Bei der weiteren Verarbeitung des auf Papierfiltern gesammelten Sulfats kann man die Vereinfachung eintreten lassen, daß man das Filter direkt im bedeckten Tiegel (Platin!) durch Erhitzen über kleiner Flamme trocknet, bei etwas größerer Flamme verbrennt und schließlich den offenen Tiegel bis zur vollkommenen Verbrennung des Filters erhitzt. Bei dieser Operation wird leicht ein Teil des $BaSO_4$ zu Sulfid reduziert; durch Abrauchen mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 oder durch Erhitzen unter Zutritt von Luft kann dieses aber wieder in Sulfat übergeführt werden. Wenn man keinen Platintiegel zur Verfügung hat und somit auf einen Porzellantiegel angewiesen ist, sollte das Filter mit dem Niederschlage allerdings zuvor getrocknet werden, um ein Springen des Tiegels zu vermeiden. Beim Erhitzen von $BaSO_4$ soll die Temperatur nicht über Rotglut (700°) gesteigert werden.

Bei der Verwertung einer auf diese Weise ausgeführten $Ba^{\cdot\cdot}$ oder SO_4''-Bestimmung ist zu beachten, daß sich dem $BaSO_4$ außerordentlich leicht andere Salze beimischen, die auch durch noch so gründliches Waschen nicht zu beseitigen sind. So kann man in einem $BaSO_4$-Niederschlage, der durch Fällen mit einem Ueberschusse von $BaCl_2$ erzeugt worden ist, fast immer eine leicht erkennbare Menge Chlorid (und zwar $BaCl_2$) nachweisen, so daß die Bestimmung zu hoch ausfällt, da ein Gemisch von $BaSO_4$ (dem gegebenen SO_4'' entsprechend) und $BaCl_2$ vorliegt. Auch wenn man umgekehrt $Ba^{\cdot\cdot}$ mit einem Ueberschuß von H_2SO_4 fällt, erhält man einen chloridhaltigen Niederschlag. Da indessen dann der Fall so liegt, daß nicht alles $Ba^{\cdot\cdot}$ in $BaSO_4$ übergeführt ist, sondern dem $BaSO_4$ etwas $BaCl_2$ mit kleinerem Formelgewicht (208,3 statt 233,4) beigemischt ist, fällt die Bestimmung zu niedrig aus.

Im ersteren Falle ist bei genaueren Bestimmungen das dem Chlorid entsprechende Gewicht abzuziehen, im anderen die dem gefundenen Chlor entsprechende Differenz der Formelgewichte hinzuzufügen. Außerdem ist natürlich auch dem im Waschwasser gelösten $BaSO_4$ Rechnung zu tragen (über die Ermittelung des Gehalts an Chlorid siehe Th. W. Richards und H. G. Parker, Z. f. anorg. Chemie **8**, 413; 895 und G. A. Hulett und L. H. Duschak, ebenda **40**, 196; 1907).

Schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Fällung aus einer Lösung vornimmt, die andere Salze: Alkalichloride, besonders aber Nitrate und Chlorate, enthält. Dann liegt nach dem Fällen mit Ueberschuß von $BaCl_2$ ein Niederschlag vor, der als Beimengung $BaCl_2$, normales und saures Alkalisulfat enthält. Beim Erhitzen findet zwar partielle Umsetzung zwischen $BaCl_2$ und saurem Alkalisulfat unter Entwickelung von HCl statt. Aber es ist (sobald mehr Alkalihydrosulfat vorhanden ist) auch nicht zu vermeiden, daß Schwefelsäure entweicht, so daß recht erhebliche Abweichungen auftreten können. Wie man dennoch in solchen Fällen sehr exakte Sulfatbestimmungen ausführen kann, ist von E. T. Allen und John Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 588; 1910 und John Johnston und L. H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 829; 1911) gezeigt worden. Um rascher zum Ziele zu kommen, kann man nach E. Hintz und H. Weber (Z. f. analyt. Ch. **45**, 31; 1906) so verfahren, daß man zu der mit 1 ccm konz. HCl versetzten Lösung das $BaCl_2$ auf einmal unter Umrühren gibt. Der Niederschlag wird wie sonst behandelt; zur Ueberführung des beim Verbrennen des Filters entstandenen Sulfids in Sulfat wird der Niederschlag an der Luft erhitzt, nicht mit H_2SO_4 abgeraucht (bei dieser Arbeitsweise soll die durch rasche Fällung vermehrte Einschließung von $BaCl_2$ die Verluste decken, die beim Waschen eintreten und auf der Verflüchtigung von H_2SO_4 beruhen). Ein anderes Verfahren zur Reinigung von $BaSO_4$, das mit Salzen verunreinigt ist, besteht darin, daß das gefällte $BaSO_4$ in konz. H_2SO_4 gelöst, die Säure vollständig abgeraucht und der Rückstand mit Wasser auf ein Filter gebracht und wie sonst verarbeitet wird.

In besonders störender Weise kann sich die Einschließung von Salzen geltend machen, wenn SO_4'' aus einer Lösung gefällt wird, wie bei Pyritanalysen, die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ enthält. Die Abweichungen

im Resultat der SO_4''-Bestimmung können sich auf 7 % belaufen (siehe F. W. Küster und Thiel, Z. f. anorg. Ch. **22**, 428; 1899), wenn das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht vorher durch NH_3 entfernt wird. Die Fällung des Eisens wird nach den Angaben in Lunges Taschenbuch (siehe auch G. Lunge, Z. f. angew. Ch. **17**, 413; 1904) vorgenommen. Ueber ein noch vollkommeneres, aber auch etwas umständlicheres Verfahren siehe E. T. Allen und John Johnston (Z. f. anorg. Ch. **69**, 102; 1911) über „Genaue Bestimmung von Schwefel in Pyrit und Markasit".

30. Fällung und Behandlung von Sulfiden, im besonderen von $Cu^{\cdot\cdot}$ als CuS. Die Kupfersalzlösung wird mit H_2SO_4 oder HCl angesäuert (und zwar kann man die Lösung an Säure $^1/_1$-normal machen, ohne daß die Vollständigkeit der Fällung in Frage gestellt wäre), bis fast zum Sieden erhitzt, und es wird dann 30 Minuten lang H_2S eingeleitet. Der Niederschlag muß alsbald filtriert und mit H_2S-haltigem Wasser, dem außerdem etwas Essigsäure zugesetzt ist, gewaschen werden, bis das Filtrat Methylorange nicht mehr rot färbt. Es ist dabei wesentlich, daß der Niederschlag immer mit H_2S-haltiger Flüssigkeit bedeckt ist, um die leicht erfolgende Oxydation des CuS zu $CuSO_4$ zu verhindern.

Wenn man dieserhalb das Filtrieren durch Saugen beschleunigen will, muß dem Reißen des Filters durch einen Platinkonus vorgebeugt werden. In diesem Falle saugt man den Niederschlag möglichst trocken. Sonst trockne man das Filter (um einen Verlust durch Abtropfen von $CuSO_4$-Lösung zu vermeiden) direkt in einem gewogenen Tiegel. Als Tiegelmaterial verwendet man sogenannte Rosesche Tiegel aus unglasiertem Porzellan oder auch solche aus Quarz.

Das CuS wird nicht als solches gewogen, sondern als Cu_2S. Um die Ueberführung zu bewerkstelligen, wird der Inhalt des Tiegels nach vollständigem Verbrennen des Filters und der kohligen Massen mit etwas Schwefel (durch Umkristallisieren aus CS_2 vorher reinigen!) bedeckt und im H_2-Strome (vor dem Anzünden Luft verdrängen!) zunächst bei mäßiger Temperatur und dann stärker erhitzt, bis kein Schwefel mehr unter dem Deckel hervorbrennt und der Geruch von SO_2 nicht mehr zu bemerken ist. Nach Abstellen der Flamme läßt man im H_2-Strome erkalten und wägt, nachdem der Tiegel noch kurze Zeit im Exsikkator gestanden hat. Das Cu_2S soll glänzende, schwarzgraue kristallinische Massen bilden. Falls es (nach zu langem Erhitzen im H_2-Strome) rote Punkte erkennen läßt, ist das Erhitzen nach erneuter Zugabe von Schwefel zu wiederholen.

Einfacher ist es, das CuS durch Rösten in CuO überzuführen. Zu diesem Ende wird nach Strell (Dissertation, München 1908) das CuS bei 100° getrocknet, nach Verbrennen des Filters der Niederschlag im Tiegel zu einer gleichmäßigen Masse zerkleinert und zunächst mit schwacher Bunsenflamme (zur Entfernung des freien S), dann stärker erhitzt, bis schließlich der Tiegelboden rotglühend wird.

Bei anderen Sulfiden, wo sich stärkeres Erhitzen wegen der Flüchtigkeit (HgS, As_2S_3) verbietet, verwendet man zum Aufsammeln des Niederschlages am bequemsten einen Goochtiegel und trocknet bei 100°. Der von der Fällung beigemischte Schwefel wird durch Ausziehen mit CS_2 (der zur Entfernung von gelöstem Schwefel eventuell vorher frisch destilliert werden muß) entfernt. Zuvor wird das Sulfid nach dem Auswaschen mit Alkohol befeuchtet, weil CS_2 mit Wasser nicht mischbar ist und daher den Niederschlag nicht benetzen würde.

Wenn man die Kationen der Metalle ($Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$), deren Sulfide von Säuren leicht gelöst werden, als Sulfide fällen will, muß man Ammoniumsulfid als Fällungsmittel benützen. Die Beschaffenheit der so erhaltenen Sulfide ist je nach der Arbeitsweise verschieden und bisweilen so, daß die weitere Verarbeitung (Filtrieren) recht erhebliche Schwierigkeiten bieten kann. Bei der folgenden Arbeitsweise nach Vestner (Dissertation, München 1909 S. 37) kann man leicht Niederschläge erhalten, die gut filtrierbar sind. Außerdem lassen sich so auch sehr kleine Mengen der betreffenden Kationen (praktisch) vollständig ausfällen. „Die schwach mineralsaure Lösung wird in einem bedeckten Becherglase zum Kochen erhitzt, hierauf ein flotter H_2S-Strom bis zur Sättigung eingeleitet und ohne das Erhitzen zu unterbrechen, in kleinen Portionen verdünntes NH_3 hinzugefügt, bis deutlicher Geruch danach auftritt. Das Einleiten des H_2S wird nur noch so lange fortgesetzt, bis der NH_3-Geruch verschwunden ist. Hierauf läßt man absitzen, überzeugt sich durch Zugabe eines weiteren Tropfens NH_3 von der Vollständigkeit der Fällung, erhitzt von neuem unter Einleiten von H_2S zum Kochen und filtriert heiß. Das Nachspülen und Auswaschen geschieht mit einer kalten, ammoniumsulfidhaltigen $^1/_{10}$-normalen NH_4NO_3-Lösung" (bei Anwendung dieser Flüssigkeit unterbleibt auch das sonst beim Waschen von Sulfiden leicht eintretende trübe Durchlaufen).

31. Bestimmung von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ als Sulfat oder Chlorid. Von diesen Kationen gibt es zwar auch hinreichend schwer lösliche Salze, so daß man sie auf dem Wege der Fällung bestimmen kann. Wenn jedoch keine anderen Bestandteile weiter abzuscheiden sind, führt man die Bestimmung von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ in der Form der genannten leicht löslichen Salze durch Eindampfen

der vorliegenden Lösung in einem geeigneten Gefäß (wenn möglich in solchen aus Platin) unter Zusatz von H_2SO_4 oder HCl aus. Falls kein besonderer Anlaß zur Ueberführung in das Chlorid vorliegt, wird der Bestimmung als Sulfat der Vorzug gegeben, weil die Sulfate weniger flüchtig sind. Man dampft die Flüssigkeit unter Zugabe von verdünnter oder einiger (10 bis 20) Tropfen konzentrierter H_2SO_4 zunächst auf dem Wasserbade ein, erhitzt danach im Luftbade (über Asbestplatte), schließlich direkt über der Flamme (Bunsenbrenner bezw. Gebläse), wobei man die Flamme aber nur kurze Zeit auf einen bestimmten Punkt des Gefäßes richtet, so daß der Inhalt nur eben durchschmilzt. Um sicher zu gehen, daß kein saures Sulfat mehr vorliegt, werden nach dem Wägen einige Tropfen einer Ammoniumcarbonatlösung zugegeben, nochmals verdampft, geglüht und gewogen.

Wenn die Bestimmung als Chlorid ausgeführt werden soll (wie bei darauffolgender Trennung von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ durch Abscheidung des $K^{\cdot}$ als K_2PtCl_6), wird mit konzentrierter HCl zur Trockne eingedampft und nach Erhitzen im Sandbade oder Trockenschrank auf etwa 160° kurze Zeit unter Auflegen des Deckels zum Schmelzen erhitzt (Vorsicht! die Chloride verflüchtigen sich leicht, namentlich KCl). Um ein sulfathaltiges Gemisch zum Zweck der Trennung von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ in Chloride überzuführen, wird das SO_4'' mit wenig $BaCl_2$ gefällt, im Filtrat das $Ba^{\cdot\cdot}$ mit $(NH_4)_2CO_3+NH_3$. Das Filtrat hiervon wird zur Trockne gedampft und die Ammonsalze durch schwaches Glühen vertrieben.

32. Bestimmungsformen der wichtigsten Bestandteile. In dieser Uebersicht über die erprobten Bestimmungsmethoden für die wichtigsten Bestantdeile können nur Andeutungen gegeben werden. Ueber Einzelheiten der Ausführungsweise ist eins der unten genannten Werke nachzuschlagen. Die Anordnung ist nach der im Gange der qualitativen Analyde (6) befolgten Einteilung in Gruppen getroffen. Es wird bestimmt:

$Ag^{\cdot}$ als AgCl siehe unter 28.

$Hg^{\cdot}$ als HgCl durch Fällen mit NaCl; bei 105° trocknen.

$Pb^{\cdot\cdot}$ als $PbSO_4$ durch Fällen mit H_2SO_4; HNO_3 und HCl stören, sind daher durch Abrauchen mit H_2SO_4 zu vertreiben. Da $PbSO_4$ ziemlich leicht löslich ist (100 ccm gesättigte Lösung enthalten rund 4 mg), muß zunächst mit H_2SO_4-haltigem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen werden.

$Hg^{\cdot\cdot}$ als HgS, siehe unter 30 oder nach Reduktion mit H_3PO_3 als HgCl.

$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ als Bi_2O_3 nach Fällen mit $(NH_4)_2CO_3$; als Bi_2S_3 wie HgS, siehe unter 30; als $BiPO_4$ durch Fällen mit Na_2HPO_4 und NH_3.

$Cu^{\cdot\cdot}$ als CuO nach Fällen mit KOH; das CuO schließt leicht Salze ein, die sich nach dem Glühen leicht auswaschen lassen; als Cu_2S, siehe unter 30.

$Cd^{\cdot\cdot}$ als $CdSO_4$ nach Fällen als CdS aus schwach saurer Lösung; das CdS wird direkt in einem Porzellantiegel durch Lösen in HCl und Abrauchen mit H_2SO_4 in $CdSO_4$ übergeführt und durch Erhitzen unter Einsetzen in einen anderen Tiegel getrocknet.

$As^{\cdot\cdot\cdot}$ als As_2S_3 durch Fällen mit H_2S aus salzsaurer Lösung, wegen Flüchtigkeit bei 100° trocknen; oder als $Mg_2As_2O_7$ nach Fällen mit $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$ als NH_4MgAsO_4.

$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ als Sb_2S_3 oder SbO_2 nach Henz (siehe Z. f. anorg. Ch. 37, 18; 1903).

Sn als Sn^{IIII}-Salz: Fällen mit NH_3, Niederschlag mit NH_4NO_3 waschen, durch Glühen in SnO_2 überführen (nicht im Platintiegel!); als Sn^{II}-Salz: mit H_2S als SnS oder nach Oxydieren mit Bromwasser als SnS_2 fällen und durch Rösten in SnO_2 überführen (ev. auch mit NH_3 fällen usw.).

$Fe^{\cdot\cdot}$ oxydimetrisch, siehe unter 22, oder nach Oxydation mit HNO_3 zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ als $Fe(OH)_3$ mit NH_3 fällen und nach Glühen als Fe_2O_3 wägen (NH_3 enthält oft Kieselsäure, daher eventuell vorher destillieren und das übergehende NH_3 durch reines H_2O absorbieren).

$Al^{\cdot\cdot\cdot}$ analog dem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit NH_3 fällen; $Al(OH)_3$ geht leicht kolloidal in Lösung, daher mit Lösung von NH_4NO_3 auswaschen: oder nach Stock (Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33, 548; 1900) mit Gemisch von KJO_3 und KJ: $Al_2(SO_4)_3 + KJO_3 + 5KJ + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$. Das geglühte Al_2O_3 ist auf Gehalt an Sulfat oder Chlorid zu prüfen und nötigenfalls nochmals zu waschen.

$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ als $Cr(OH)_3$ fällen und Cr_2O_3 wägen wie bei Al, oder als Hg_2CrO_4 fällen und durch Glühen in Cr_2O_3 überführen, oder als $BaCrO_4$ fällen (Säure durch $NaC_2H_3O_2$ abstumpfen) und als solches wägen.

$Mn^{\cdot\cdot}$ als MnS, siehe unter 31, oder mit $(NH_4)_2CO_3$ fällen und durch Glühen an der Luft in Mn_3O_4 überführen, oder als MnO_2 fällen (durch Bromwasser oder $H_2O_2 + NH_3$) und Ueberführen durch Glühen in Mn_3O_4 oder Fällen mit $Na_2HPO_4+NH_3$ als NH_4MnPO_4 und Glühen zu $Mn_2P_2O_7$.

$Zn^{\cdot\cdot}$ als ZnS durch Fällen mit $(NH_4)_2S$ (siehe unter 31) und Wägen als ZnS nach Erhitzen mit S im H_2-Strome oder als ZnO nach Fällen mit Na_2CO_3 und Ueberführen durch Glühen in Oxyd (beim Verbrennen des Filters treten leicht wegen Flüchtigkeit von Zn Verluste ein!). Das geglühte ZnO ist auf Sulfat und Chlorid zu prüfen und eventuell nochmals zu waschen.

$Co^{\cdot\cdot}$ als Co durch Fällen als $Co(OH)_2$ durch KOH oder als $Co(OH)_3$ durch KOH+Bromwasser oder als CoS nach Vestner (siehe unter 31) und Abrösten zu Kobaltoxyduloxyd, das wie die anderen Stoffe durch Erhitzen im H_2-Strome zu Co reduziert wird.

$Ni^{\cdot\cdot}$ wie $Co^{\cdot\cdot}$, ferner als Ni-Dimethylglyoxim $(CH_3)_2C_2(NO)_2Ni(CH_3)_2C_2(NOH)_2$ nach Brunck (Z. f. angew. Ch. 20, 1844; 1907).

$Ba^{\cdot\cdot}$ als $BaSO_4$, siehe unter 29, oder als $BaCrO_4$ in essigsaurer Lösung.

$Sr^{\cdot\cdot}$ als $SrSO_4$, wegen der merklichen Löslichkeit muß Alkohol (etwa das gleiche Volumen) zugegeben werden; als SrO nach Fällen als Carbonat oder Oxalat.

$Ca^{\cdot\cdot}$ als CaO nach Fällen als $CaCO_3$ oder besser als CaC_2O_4.

$Mg^{\cdot\cdot}$ als $Mg_2P_2O_7$ nach Fällen als NH_4MgPO_4 mit $Na_2HPO_4 + NH_3$.
K· als K_2SO_4 oder KCl, siehe unter **31**; oder bei der Trennung von Na· als $KClO_4$ oder K_2PtCl_6.
Na· als Na_2SO_4 oder NaCl siehe unter **31**.
$NH_4^{\cdot}$ alkalimetrisch siehe unter **19**.
Cl′ als AgCl, siehe unter **25** und **26**; analog Br′ als AgBr, J′ als AgJ.
CN′, argentometrisch, siehe unter **25**.
SO_4'', als $BaSO_4$, siehe unter **29**.
S in Sulfiden nach Ueberführung in SO_4'' als $BaSO_4$.
PO_4''' als $Mg_2P_2O_7$, wie $Mg^{\cdot\cdot}$; eventuell auch als $12MoO_3,(NH_4)_3PO_4$ nach Trocknen bei 160° des in HNO_3-saurer Lösung gefällten Niederschlags.
CO_3'' durch Gewichtsabnahme (CO_2) beim Glühen, eventuell mit $NaPO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ oder durch Zersetzen des Carbonats durch Säure und Absorbieren des CO_2 durch Natronkalk oder konzentrierte Kalilauge, wie bei der Verbrennung organischer Verbindungen.
F′ als CaF_2.
BO_3''' durch Zersetzen des Borats mittels $CH_3OH + C_2H_4O_2$ und Absorbieren (als B_2O_3) der sich als $B(OCH_3)_3$ verflüchtigenden Borsäure durch CaO.
NO_3': maßanalytisch (**22**) durch Bestimmen mit $KMnO_4$ des bei der Einwirkung auf eine bestimmte Ferrosalzmenge nicht nach der Gleichung $NO_3' + 4H^{\cdot} + 3Fe^{\cdot\cdot} = NO + 2H_2O + 3Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydierten Ferroions, oder gravimetrisch als Nitronnitrat $C_{20}H_{16}N_4HNO_3$ nach M. Busch (Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **38**, 861; 1905).
Kieselsäure: Silikate werden nach besonderen Verfahren, die den unter **9** h erwähnten ähnlich sind, zersetzt und die abgeschiedene SiO_2 gewogen. Ueber Einzelheiten siehe besonders das unten genannte Buch von Hillebrand.
Wasser: wird indirekt aus der Gewichtsabnahme beim Erhitzen, wobei eventuell PbO zugegeben wird (wenn Gefahr besteht, daß auch Säure entweichen kann) oder direkt durch Absorbieren des ausgetriebenen Wassers durch ein geeignetes Trockenmittel ($CaCl_2$, H_2SO_4, P_2O_5) bestimmt. — Vielfach, namentlich bei Mineralien, ist eine besondere Bestimmung des beim Trocknen bei 100—110° abgegebenen Wassers (Feuchtigkeit) und des erst bei höheren Temperaturen entweichenden sogenannten gebundenen Wassers auszuführen.

33. Trennung verwandter Bestandteile. Der Fall, daß nur ein Bestandteil zu bestimmen ist, kommt nur selten vor. In der Regel handelt es sich um die Bestimmung mehrerer Bestandteile, die dann voneinander getrennt werden müssen. Wie das auszuführen ist, kann hier im einzelnen nicht erörtert werden. — Die Trennung verwandter Kationen oder Anionen bietet naturgemäß um so mehr Schwierigkeiten, je weiter die Uebereinstimmung im chemischen Verhalten geht. Ob und wie etwa zwei Bestandteile voneinander getrennt werden können, läßt sich nach dem unter **6** erörterten Analysengange beurteilen. Bestandteile verschiedener Gruppen lassen sich bei Einhaltung der maßgebenden Umstände in der Regel unschwer voneinander trennen. Dagegen kommt man bei den Bestandteilen derselben Gruppe meistens nur dadurch zum Ziele, daß an und für sich bestehende Unterschiede in gewissen Eigenschaften durch geeignete Maßnahmen vergrößert werden. Als Eigenschaften, die sich in dieser Beziehung verwerten lassen, kommen vor allem Löslichkeit, Neigung zur Komplexbildung, Flüchtigkeit, Reduktions- und Oxydationsvermögen in Betracht.

Ob z. B. zwei Kationen, die mit einem dritten Stoff schwer lösliche Salze bilden (z. B. $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ mit SO_4''), auf dem Wege der Fällung getrennt werden können, hängt von dem Unterschied in den Löslichkeiten respektive in den Werten der Löslichkeitsprodukte ab. Aber selbst wenn ein hinreichender Abstand in diesen Größen besteht, kann sich, wie im genannten Falle, der Umstand geltend machen, daß der leicht lösliche Stoff sich dem schwer löslichen, der eigentlich allein ausfallen sollte, beimischt. In solchen Fällen bietet sich der Ausweg, den verunreinigten Niederschlag nochmals in Lösung zu bringen und ein zweites Mal zu fällen. Dann ist die Konzentration des Ions, das eigentlich nicht ausfallen sollte, so klein, daß in der Tat ein einheitlicher (d. h. Ca-freier) Niederschlag erhalten wird. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Trennung von $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ durch Fällen des ersteren als CaC_2O_4 oder bei der Trennung der dreiwertigen Ionen der dritten Gruppe ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$) von den zweiwertigen: $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ durch Fällen der ersteren als basisches Acetat respektive mit $NH_3 + NH_4Cl$.

In anderen Fällen kann man nahe verwandte Ionen dadurch trennen, daß man das eine Reaktionsprodukt (z. B. bei der Fällung als Sulfid mittels H_2S, die Konzentration der Säure) so regelt, daß das eine praktisch vollständig gefällt wird, während das andere, dessen Sulfid leichter löslich ist, in Lösung bleibt. So läßt sich (nach Strell) die Trennung von $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ (als Chlorid) leicht durch Fällen mit H_2S bewerkstelligen, wenn man die Lösung in bezug auf HCl $^2/_1$-normal macht und 30 Minuten lang bei 80° H_2S einleitet. Aehnlich liegt es (nach Vestner) bezüglich der Abscheidung des $Zn^{\cdot\cdot}$ aus Lösungen, die gleichzeitig $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ oder Ni enthalten. Die Lösung wird in bezug auf die Säure $^1/_{300}$-normal gemacht und es wird soviel NH_4Cl zugesetzt, daß sie daran $^1/_{10}$-normal ist; bei Zimmertemperatur fällt alsdann nur ZnS und dieses praktisch vollständig aus.

Ebenso kann man Unterschiede in der Löslichkeit durch Zugabe komplexbildender Stoffe so erhöhen, daß sich darauf

gravimetrische Trennungsverfahren gründen lassen. So lassen sich Cl' und J' trennen durch Fällen mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung, wobei AgJ gefällt wird, während Cl' in Lösung bleibt, wenn der Gehalt an NH_3 hoch genug bemessen wird. Dasselbe Moment kommt bei der Trennung von Cu·· und Cd·· durch Fällen mit H_2S (nach Fresenius) aus einer mit KCN versetzten Lösung zur Geltung. In diesem Falle wird der Unterschied in der Löslichkeit (der Sulfide) durch die größere Neigung zur Komplexbildung beim Cu·· ins Gegenteil gekehrt.

Auf einen Unterschied in der Flüchtigkeit gründet sich z. B. die Trennung von As, Sb und Sn, wobei durch geeignete Zusätze, wie bei der Trennung von Sb und Sn durch Zugabe von H_3PO_4 (nach Plato, Z. f. anorg. Ch. **68**, 26; 1910, infolge Bildung von Zinnphosphorsäure), der Unterschied in der Flüchtigkeit günstiger gestaltet werden kann.

Die verschiedene Oxydierbarkeit spielt eine Rolle bei der Trennung der Halogene, die sich nach der Methode von Jannasch mittels $KMnO_4$ + Säure oder mittels salpetriger Säure nach Gooch oder mittels Ferrisulfat + Schwefelsäure bewirken läßt. Dabei wird nur Jod oder beim Arbeiten mit $KMnO_4$ + Säure zunächst nur Jodion und bei angemessener Steigerung der Säurekonzentration in zweiter Linie Bromion oxydiert. Ebenso beruhen die älteren Verfahren der Trennung von Co·· und Ni·· auf der leichteren Oxydierbarkeit des Kobaltions. Beispiele für die Trennungsmethoden, die auf einen Unterschied in der Reduzierbarkeit gegründet sind, werden unter **40** bei Besprechung der elektroanalytischen Methoden erwähnt.

Indessen, so einfach wie die allgemeinen Grundlagen zu verstehen sind und wie sich in bestimmten Fällen auch Wege angeben oder ersinnen lassen, die zum Ziele führen können, so schwierig ist häufig die Bearbeitung einer Methode bis zu dem Punkte, daß sich die einzelnen Momente angeben lassen, welche die Ausführung einer Trennung bis zu einem bestimmten geforderten Grade der Richtigkeit und Zuverlässigkeit gewährleisten. Es würde naturgemäß den Rahmen dieses Artikels überschreiten, wenn hier auf spezielle Verfahren näher eingegangen würde; es muß daher gegebenenfalls eins der unten genannten Werke zu Rate gezogen werden.

34. Indirekte Analyse. In solchen Fällen, wo die Trennung zweier Bestandteile besonderen Schwierigkeiten begegnet, kann man auch auf indirektem Wege zum Ziele gelangen. Das Verfahren besteht darin, daß man ein Gemisch von zwei Salzen mit gleichem Anion (oder mit gleichem Kation) in eine andere Verbindung des Anions (oder des Kations) verwandelt und aus der so erhaltenen Menge und aus den Mengen, die man erhalten würde, wenn nur das eine oder das andere Salz des Anions (oder des Kations) vorläge, das Mengenverhältnis der beiden Salze ermittelt. Wenn dann noch die absolute Menge des Salzgemisches bekannt ist, kann man leicht die Mengen der einzelnen Salze angeben. — Wenn beispielsweise ein Gemisch von Na_2SO_4 und K_2SO_4 vorliegt, kann man so verfahren, daß man eine bestimmte und hinreichend genau abgewogene Menge (etwa 1 g) durch Fällen mit $BaCl_2$ in $BaSO_4$ verwandelt. Läge reines Na_2SO_4 vor, so würde man $\frac{BaSO_4}{Na_2SO_4}$ g erhalten und $\frac{BaSO_4}{K_2SO_4}$ g aus 1 g K_2SO_4. Bei einem Gemisch von $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ wird eine Menge erhalten, die naturgemäß zwischen diesen Werten liegt, etwa a g. Der Prozentgehalt an K_2SO_4 ergibt sich dann nach der Proportion:

$$\left(\frac{BaSO_4}{Na_2SO_4} - a\right) : \left(\frac{BaSO_4}{Na_2SO_4} - \frac{BaSO_4}{K_2SO_4}\right) = x : 100,$$

$$\text{also } x = 100 \times \frac{\left(\frac{BaSO_4}{Na_2SO_4} - a\right)}{\left(\frac{BaSO_4}{Na_2SO_4} - \frac{BaSO_4}{K_2SO_4}\right)};$$

denn für $a = \frac{BaSO_4}{K_2SO_4}$ (d. h. wenn reines K_2SO_4 vorliegt) folgt $x = 100\%$. Diese Art der Ermittelung der Zusammensetzung eines Gemisches ist aber, wie sich leicht zeigen läßt, weit weniger genau als die direkte Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Wenn man nämlich die Zahlenwerte einsetzt, ergibt sich der Ausdruck:

$$x = 100 \times \frac{1{,}6432 - a}{1{,}6432 - 1{,}3395} = 100\,\frac{1{,}6432 - a}{0{,}3037},$$

wo also $a < 1{,}6432$ und $> 1{,}3395$. Für den Fall, daß z. B. nur 10% K_2SO_4 vorliegen, wird also $1{,}6432 - a = 0{,}03037$ d. h. bei Verarbeitung von 1,0000 g des Gemisches dürfte, wenn die K_2SO_4-Bestimmung auf 1% genau sein soll, die Abweichung im Werte von a 0,3 mg nicht überschreiten. Wie schwer diese Anforderung zu erfüllen ist, ergibt sich aus den unter **29** gebrachten Erörterungen. In anderen Fällen, wo die experimentellen Schwierigkeiten kleiner sind, können die Verhältnisse in der Beziehung ungünstiger liegen, daß die Differenz zwischen den Grenzwerten, die im Nenner auftreten, kleiner ist. In dieser Beziehung werden die Verhältnisse um so günstiger, je verschiedener die Aequivalentgewichte der beiden zu bestimmenden Bestandteile (Na· + K·) sind, je kleiner das des anderen Jons (SO₄'') ist und je größer das Aequivalentgewicht des Jons ist, mit dem gefällt wird (Ba··). Nach diesen Gesichtspunkten ist natürlich unter Berücksichtigung methodischer Fehlerquellen und experimenteller Schwierigkeiten die Wahl der Reaktion zu treffen.

35. Formulierung der Ergebnisse von quantitativen Analysen. Wie man bei der qualitativen Analyse die reagierenden Ionen als die Bestandteile ansieht, so sollten auch die Angaben über die quantitative Zusammensetzung auf die zwar nicht durchgängig als solche, aber dann doch in Form bestimmter Verbindungen abscheidbaren Bestandteile,

welche in einer Lösung als Ion existieren, bezogen werden. Dieser Gesichtspunkt ist erst vor wenigen Jahren in weiteren Kreisen zur Anerkennung gebracht und bei der Zusammenstellung der Analysenresultate von Mineralwässern (siehe Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamts, Leipzig, J. J. Weber, 1907) durchgeführt worden. Bei Mineralanalysen begegnet die Durchführung dieses Gesichtspunkts nach der Ansicht einer Autorität auf diesem Gebiet (W. F. Hillebrand; siehe das unten zitierte Werk S. 21) Schwierigkeiten, wenn Unsicherheit besteht über die Zusammensetzung der Kieselsäureradikale, ihre Menge und die der freien Kieselsäure. Man bezieht daher gegenwärtig die Zusammensetzung bei Mineralanalysen in der Regel noch auf Oxyde und zwar in der Reihenfolge: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, H_2O unter 105 bis 110°, H_2O über 105 bis 110°, CO_2, TiO_2 usw., derart, daß die für die Charakterisierung des Gesteins wichtigsten Bestandteile an die Spitze gestellt werden. Außer den Prozentzahlen sollten aber immer auch die durch Division mit den Formelgewichten erhaltenen Molekularfaktoren beigefügt werden. Auf diese Weise kann man, einwandfreie Daten vorausgesetzt, Anhaltspunkte gewinnen, ob es sich um eine einheitliche Verbindung oder ein gleichteiliges Gemisch zweier oder mehrerer einheitlicher Stoffe handelt, wie auch zur Entscheidung der Frage, ob ein Ortho-, Meta- oder Polysilikat vorliegt. Oder in Fällen, wo etwa über die Natur des analysierten Materials kein Zweifel besteht, kann das Ergebnis durch Vergleichen der Kationen und Anionenäquivalente, wobei natürlich auch auf einen möglichen Ueberschuß an Säure respektive Base zu achten ist, kontrolliert werden. Das Stimmen auf 100% ist nämlich allein kein ausreichendes Kriterium für die Richtigkeit der ermittelten Daten, da es bei Befolgung eines ungeeigneten oder nicht hinreichend erprobten Verfahrens vorkommen kann, daß das Minus in der einen Zahl etwa infolge Mißlingens einer Trennung als Plus in einer anderen auftritt.

Im übrigen sollten bei allen zahlenmäßigen Angaben nicht nur die abgeleiteten Resultate (Prozentzahlen und Molekularfaktoren) mitgeteilt werden, sondern in erster Linie die direkt gewogenen Mengen des Gegenstands und der abgeschiedenen Verbindungen, so daß jederzeit einem Fehler in der Rechnung auf die Spur zu kommen ist oder eine etwaige Berichtigung eines stöchiometrischen Faktors eventuell später Berücksichtigung finden kann. In diesem Zusammenhange ist schließlich davor zu warnen, daß durch Berechnung und Angabe der abgeleiteten Zahlen auf zuviele Dezimalen einem Resultat eine größere Exaktheit beigelegt wird, als der mit einem bestimmten Verfahren und bei Verarbeitung einer bestimmten Menge des Materials erreichbaren und außerdem durch die Unsicherheit in den benutzten Umrechnungsfaktoren begrenzten Genauigkeit entspricht. Die Zahlenangaben sollen also gleich erkennen lassen, wie genau etwa ein Resultat ermittelt worden ist. Demgemäß bricht man die Zahlenangaben bei der Dezimale ab, die um einige Einheiten unsicher ist, oder bringt die bei einer bestimmten Dezimale beginnende Unsicherheit dadurch zum Ausdruck, daß man die entsprechende Zahl kleiner schreibt.

Elektroanalyse.

36. Historisches und Hilfsmittel. Wie für präparative Arbeiten läßt sich der elektrische Strom auch für analytische Zwecke verwenden. Nach den ersten grundlegenden Beobachtungen von Cruikshank (1801) über die chemischen Wirkungen des elektrischen Stroms hat derselbe in den ersten Dezennien des vorigen Jahrhunderts vorwiegend für qualitative Zwecke Verwendung gefunden. Seit etwa 1860 sind aber die gravimetrischen Anwendungen, um deren erste systematische Ausbildung sich gleichzeitig W. Gibbs und Luckow verdient gemacht haben, immer mehr in den Vordergrund getreten. Einen besonders bemerkenswerten Aufschwung hat die Elektroanalyse im letzten Jahrzehnt genommen infolge der tieferen Einsicht in den Mechanismus der elektrochemischen Vorgänge und der damit Hand in Hand gehenden Vervollkommnung der apparativen Hilfsmittel, so daß man gegenwärtig nicht nur mehr Bestandteile als vordem auf elektroanalytischem Wege bestimmen, sondern die einzelnen Bestimmungen auch viel rascher und mit größerer Präzision und Sicherheit ausführen kann.

Auf eine nähere Beschreibung der vollständigen Apparatur braucht hier nicht eingegangen zu werden, da darüber sowohl durch die unten genannten Spezialwerke wie durch Kataloge von Firmen, die sich mit dem Vertrieb von chemischen und physikalischen Apparaten befassen, leicht Auskunft zu erlangen ist.

Die wichtigsten Elektrodentypen sind die folgenden. Als Material werden unangreifbare Metalle wie Platin (ev. mit 10% Iridium) verwendet. Nur in Ausnahmefällen (siehe unten), wie bei der Abscheidung von Zink auf einer mit Quecksilber bedeckten Elektrode aus Messingdrahtgewebe, wird davon abgewichen.

a) Schalenelektrode nach Classen mit dazu gehöriger stationärer oder bewegbarer Anode von verschiedener Gestalt (Scheibe oder Spirale); die Schalen, die 125—250 ccm faßen, werden zweckmäßig innen angerauht.

b) Netzelektroden nach Cl. Winkler aus Platindraht von 0,12 mm Stärke mit etwa 250 Maschen auf den qcm, mit schraubenförmig gestalteter Anode. — Die Haltbarkeit der Netzelektroden kann man dadurch sehr erhöhen, daß man sie am Rande mit Platindraht von 0,5 mm Stärke versteift. Der Preis dieser Elektroden ist dem kleineren Gewicht entsprechend viel niedriger als für Schalen.

c) Rotierende Elektroden. Von diesen gibt es zahlreiche Konstruktionen. Als besonders geeignet sind die von H. Sand (J. chem. Soc. **91**, 374; 1907); A. Fischer (Z. f. Elektroch. **13**, 469; 1907) und nach M. Perkin (über die Dimensionen siehe W. Böttger, Z. f. angew. Ch. **23**, 1131; 1910) zu erwähnen.

d) Die sogenannte Hildebrandzelle zur gleichzeitigen Bestimmung von unedlen Kationen ($K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ u. a.) und solchen Anionen, die (wie Cl', CO_3'', PO_4''') mit Ag schwer lösliche Salze bilden (siehe Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 447; 1907).

e) Quecksilberkathode (hervorgegangen aus dem Laboratorium von E. F. Smith). Bei dieser wird das Metall von einer gewogenen Menge Quecksilber aufgenommen. Zur Beseitigung des Wassers wird nacheinander mit reinem Alkohol und Aether gewaschen und der Aether mit Filtrierpapier aufgenommen und durch Ueberleiten von Luft abgedunstet. Gegen dieses Hilfsmittel, das den Vorteil bietet, daß man so unedle Metalle wie Cd, Zn, Cr aus saurer Lösung abscheiden kann, ist von verschiedenen Seiten geltend gemacht worden, daß es nicht gelinge, das Quecksilber respektive das entstandene Amalgam mit hinreichender Genauigkeit zu trocknen. Ueber die Widerlegung dieser Einwände und die Arbeitsweise mit diesen Elektroden siehe W. Böttger (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 1824; 1909) und A. Stähler (ebenda **42**, 2685; 1909). Als Anode wird eine Platinspirale verwendet. — Eine besonders zur Ausführung von Trennungen geeignete Zelle ist von P. Baumann (Chem. Ztg. 1911 S. 854) beschrieben worden.

37. Vorgänge an den Elektroden. Der Vorgang bei der elektrolytischen Abscheidung eines Kations besteht darin, daß an der Kathode — der Elektrode, wo bei der Elektrolyse von H_2SO_4 Wasserstoff auftritt und die mit dem negativen Pol (Anode) eines galvanischen Elements (siehe den Artikel „Chemische Apparate" 8) in Verbindung steht — dem Kation die positiven Ladungen entzogen und durch die, durch den metallischen Leiter zugeführten, negativen Elektronen neutralisiert werden. Man kann das schematisch durch die Gleichung:

$$M^{\cdot} + (')\rightarrow M + (^{\cdot}')$$

ausdrücken.

Für den Vorgang an der Anode wäre entsprechend zu schreiben:

$$Cl' \rightarrow Cl + ('),$$

womit in Uebereinstimmung mit der Vorstellung über die Elektrizitätsleitung in Metallen gesagt sein soll, daß an der Anode der Elektrolysierzelle die abgegebenen negativen Ladungen sich im Draht weiter bewegen, während die an der Kathode eintretenden die positiven Ladungen neutralisieren.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß nur die Bestandteile direkt elektroanalytisch bestimmbar sind, die als kompakte Niederschläge auf der Platinelektrode (Schale oder Netz) niedergeschlagen und gewogen werden können. Um Anionen, wie Cl', Br', J', CO_3'', PO_4''' zu bestimmen, muß die Platinelektrode zuvor mit einem Metall (wie Ag) bedeckt werden, das mit dem Anion ein schwer lösliches Salz und somit einen auf der Elektrode haftenden Niederschlag gibt, und das außerdem die Eigenschaft besitzt, daß es nicht chemisch (d. h. unter Entwicklung von H_2) in Lösung geht, ohne daß das betreffende Anion auf der Elektrode fixiert wird. Sonst würde die Gewichtszunahme zu klein und damit die Bestimmung des Anions falsch ausfallen.

Außerdem kommen aber auch indirekte elektroanalytische Bestimmungen in Betracht, wie die anodische Oxydation von Jodion zu Jod oder zu Jodation, die titriert werden können (siehe E. Müller, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **35**, 950; 1902). Die Voraussetzung für die Ausführbarkeit ist, wie man leicht einsieht, daß die Oxydation nur zu einem Produkt führt, daß die kathodische Reduktion des an der Anode entstandenen Produkts verhindert werden kann (durch ein Diaphragma), und ebenso jeder andere Verlust vermieden wird. Und bei mehrwertigen Kationen, die nicht zu Metall, wohl aber zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe reduziert werden können, liegt der Fall ganz analog. Andere Fälle von indirekten elektroanalytischen Bestimmungen sind die der Reduktion von NO_3' an einer mit Cu bedeckten Kathode in schwefelsaurer Lösung zu NH_3, dessen Menge durch Titration der durch NH_3 und das gleichzeitig entstandene OH' nicht neutralisierten H_2SO_4 ermittelt wird, und der Bestimmung von SO_4'' durch Titration des an der Anode (z. B. bei der Elektrolyse von $CuSO_4$ oder $NiSO_4$ an einer Hg-Kathode) infolge Entladung von OH' entstehenden $H^{\cdot}$ (siehe hierzu W. Böttger Z. f. Elektroch. **16**, 698; 1910).

Die folgenden Erörterungen beziehen sich auf direkte Bestimmungen, bei denen also das abgeschiedene Produkt wägbar ist.

38. Stromstärke, Spannung und Beschaffenheit der Niederschläge. Die besonderen Vorzüge der elektroanalytischen Abscheidung eines Bestandteils im Vergleich mit der „chemischen" Fällung bestehen darin, daß man das Tempo des Vorgangs durch Zugabe oder Fortlassen von (sonst nicht störenden) Salzen oder durch Einschalten von mehr oder weniger äußerem Widerstand leicht regeln und daß man durch Anwendung einer geeigneten Elektrolysierspannung den erwarteten Vorgang in den

Vordergrund treten und andere störende Reaktionen unterdrücken kann. Auch daß bei den meisten elektroanalytischen Fällungen Einschließung von Salzen nicht in Betracht kommt, ist ein bemerkenswerter Vorteil. Zur Messung der durch das Bad fließenden Strommenge — der Stromstärke — wird ein technisches Amperemeter mit geeignetem Meßbereich in den Stromkreis eingeschaltet. Die Stromdichte, d. i. die Stromstärke pro Flächeneinheit an der Elektrode, wo die Abscheidung stattfindet, wird in der Regel auf 100 qcm bezogen und folgendermaßen bezeichnet: $N.D_{100} =$ z. B. 2 Amp. Die Elektrolysierspannung wird durch ein an die Elektroden gelegtes Voltmeter gemessen.

Die bei der Abscheidung eines Metalls nach einem bestimmten Zeitraum gefundene Menge wird stets kleiner ausfallen als sich aus der durchgegangenen Strommenge ergibt (einem Aequivalent des Metalls entsprechen 96600 Coulomb und 1 Ampere entspricht der Durchtritt von 1 Coulomb in der Sekunde). Es wird nämlich ein kleiner Teil des Metalls durch die Flüssigkeit „chemisch" wieder gelöst. Außerdem findet der Durchtritt des elektrischen Stroms auch unter Entladung anderer Ionen, besonders von Wasserstoffion, statt. Dieser Umstand macht sich nicht nur dahin geltend, daß ein entsprechender Bruchteil elektrischer Energie mehr verbraucht und die Dauer der Abscheidung verlängert wird. Sondern die gleichzeitige Wasserstoffentwickelung bedingt in manchen Fällen schwammige Abscheidungen, die schlecht haften, so daß beim Waschen, Trocknen und Wägen der Elektrode Verluste eintreten können. Das Auftreten einer schwammigen Abscheidung kommt daher, daß infolge zu rascher Abscheidung des in Betracht kommenden Ions (im Verhältnis zur Nachlieferung durch den Strom und durch Diffusion und Konvektion) Verarmung in unmittelbarer Nähe der Elektrode eintritt und damit vorübergehend nur Entladung von Wasserstoffionen stattfindet, bis die Ionen des Metalls wieder in hinreichender Menge an die Elektrode gelangt sind.

Um kompakte, gut haftende Niederschläge zu erhalten, muß man daher die Stromstärke hinreichend niedrig halten, oder durch Bewegen des Elektrolyten dafür sorgen, daß keine größeren Schwankungen in der Konzentration des abzuscheidenden Ions in der Nähe der Elektrode auftreten. Von diesem Mittel, dessen Bedeutung schon v. Klobukow im Jahre 1886 erkannte, macht man seit etwa 10 Jahren in sehr ausgiebiger Weise mit dem Erfolge Anwendung, daß man mit größeren Stromstärken (als bei unbewegtem Elektrolyten) arbeiten und die meisten Abscheidungen in viel kürzerer Zeit (bis zu $^1/_{18}$ der früheren) beenden kann.

Auch durch Arbeiten mit hinreichend niedriger Elektrolysierspannung, so daß kein oder nur wenig Wasserstoff an der Kathode auftritt (siehe unter 39) oder durch geeignete Zusätze, die mit Wasserstoff reagieren und so die Abscheidung als Gas verhindern, läßt sich der Schwammbildung vorbeugen. Allerdings ist die Anwendung von derartigen Zusätzen auf edlere Metalle, deren Ionen also leichter als Wasserstoffion entladen werden, beschränkt. Bei unedleren Metallen gewinnt nämlich die durch einen solchen Zusatz erleichterte Entladung der Wasserstoffionen (Depolarisation) so an Ausdehnung, daß nur noch ein kleiner und mit fortschreitender Elektrolyse immer kleiner werdender Bruchteil des Stroms auf die Entladung der Kationen des Metalls entfällt.

Daß beim Erwärmen weniger leicht schwammige Abscheidungen erzielt werden, hängt mit dem dadurch erleichterten Ausgleich von Konzentrationsunterschieden zusammen.

Ein anderes Mittel, um gut haftende und gleichmäßige Niederschläge zu erzielen, besteht in der Anwendung komplexer Salze: Oxalate (Classen), Tartrate, Citrate, Formiate, Phosphate, Cyanide, Ammoniakate und andere. Man hat sich die Wirkung solcher Zusätze so erklärt, daß das betreffende Metall sekundär abgeschieden wird, also beispielsweise bei der elektrolytischen Abscheidung des Silbers aus einer Lösung von $KAg(CN)_2$ (das in der Hauptsache in die Ionen $K^{\cdot}$ und $Ag(CN)_2'$ zerfällt und das letztere nur in untergeordnetem Betrage weiter in $Ag^{\cdot} + 2CN'$) zunächst Kaliumion ausfällt, das dann auf $KAg(CN)_2$ unter Abscheidung von Ag und Bildung von 2KCN einwirkt. Es läßt sich jedoch zeigen (siehe H. Danneel, Bericht der X. Sektion des V. internat. Kongr. für angewandte Chemie S. 97), daß diese Vorstellung mit anderen Erfahrungen in Widerspruch steht. Vielmehr ist jedenfalls unter anderem der Umstand bestimmend, daß bei komplexen Salzen die Abscheidung bei (kleiner und) gleichmäßiger Konzentration des in Betracht kommenden Ions stattfindet, weil durch rasche Nachlieferung aus dem Komplex stärkere Konzentrationsschwankungen alsbald ausgeglichen werden. — Wenn irgend möglich, wird man trotzdem von derartigen Zusätzen absehen, einmal, weil die Abscheidung viel mehr Zeit in Anspruch nimmt und weil obendrein eventuell mit besonderen Störungen (Abscheidung von C bei Anwendung kohlenstoffhaltiger Stoffe) zu rechnen ist.

39. **Bestimmung von Kupfer.** Die Bedeutung der oben erwähnten Momente

kommt in sehr einleuchtender Weise bei der elektroanalytischen Bestimmung des Kupfers zur Geltung. Kupfer läßt sich unter sehr mannigfaltigen Bedingungen, z. B. aus saurer (H_2SO_4 oder HNO_3) Lösung, aus Cyanid-, Oxalat-, Ammoniakatlösung, ohne und mit Bewegung des Elektrolyten, an Platin und mit Benutzung der Hg-Kathode bestimmen. Bei der Anwendung komplexer Salze erhält man zwar gute Niederschläge, aber es machen sich auch die eben genannten Nachteile geltend. Daß man Kupfer aus saurer Lösung fällen kann, erklärt sich durch die Stellung zum Wasserstoff in der Spannungsreihe bezw. aus den Werten der elektrolytischen Potentiale (s. den Artikel „Potential". Elektrolytisches Potential). Je weiter ein Metall in der Spannungsreihe hinter dem Wasserstoff steht, um so sicherer kann es aus seiner Lösung abgeschieden werden, und das Gegenteil gilt für die vor dem Wasserstoff stehenden Metalle. Die auf die Stellung in der Spannungsreihe gegründeten Folgerungen über die elektrolytische Abscheidbarkeit eines Bestandteils werden jedoch durch den Umstand modifiziert, daß zur Entladung des Wasserstoffions (d. i. zur Ueberwindung der Elektroaffinität) je nach der Natur des Elektrodenmaterials verschiedene Spannungsbeträge erforderlich sind. Am leichtesten erfolgt die Entladung an platiniertem Platin, zunehmend schwerer an Ni, Cu, Au, Bi, Sn, Cd, besonders schwer an Pb und einer Hg-Fläche (bei einer um etwa 1,1 Volt höher liegenden Spannung). Deshalb kann man auch $Cd^{\cdot\cdot}$ aus in bezug auf H_2SO_4 0,1 normaler Lösung abscheiden. Und bei Verwendung von Hg als Kathodenmaterial lassen sich sogar so unedle Metalle wie Zn und Cr quantitativ aus saurer Lösung bestimmen. Dabei kommt freilich auch der Umstand zur Geltung, daß ein durch Quecksilber verdünntes Metall (die dabei erhaltenen Amalgame enthalten nur 0,1 bis 0,2 g auf 50 bis 60 g Hg) viel weniger durch Säuren chemisch angegriffen wird.

Die beiden oben erwähnten Säuren (H_2SO_4 und HNO_3) verhalten sich in der Beziehung verschieden, daß die Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung leichter (d. h. für eine gegebene Spannung in viel kürzerer Zeit) vor sich geht als aus salpetersaurer Lösung. Aber aus H_2SO_4-Lösung erhält man leicht schwammige Abscheidungen mit zu hohen Resultaten (infolge Oxydation), aus salpetersaurer Lösung dagegen sehr gut haftende, hellrote Niederschläge; nur sind die Resultate eicht zu niedrig infolge unvollständiger Abscheidung. Und beim Waschen ist besonders darauf zu achten, daß infolge der lösenden Wirkung der HNO_3 (die durch die durch Reduktion entstandene HNO_2 beschleunigt wird) leicht erhebliche Verluste eintreten können, wenn der Strom vor Entfernung der Flüssigkeit abgestellt wird. Mit dieser Fehlerquelle ist übrigens häufiger zu rechnen als in der Regel angenommen wird. Man hat sogar bei der Abscheidung aus H_2SO_4-Lösung u. U. Verluste von 1 bis 2 mg und mehr zu gewärtigen, wenn der Strom vor dem Abhebern der Flüssigkeit unterbrochen wird. — Daß man bei der Abscheidung aus HNO_3-Lösung gut haftende Niederschläge erhält, erklärt sich durch die unter 38 schon erwähnte („depolarisierende") Wirkung der HNO_3, wobei nach dem Schema: $NO_3' + H_2 = NO_2' + H_2O$ Nitrition entsteht. Es kommt also nicht oder in untergeordnetem Maße zur Abscheidung von Gasblasen, wenn hinreichend HNO_3 vorhanden ist. Aber je mehr davon zugesetzt wird, um so stärker kommt auch die lösende Wirkung zur Geltung und ein um so kleinerer Anteil des Stroms entfällt auf die Abscheidung des Kupfers.

Die depolarisierende Wirkung des Nitrations kann bei unedleren Metallen (Fe, Co, Ni, Cd, Zn) so stark in Erscheinung treten, daß die Vollständigkeit der Abscheidung selbst dann in Frage gestellt ist, wenn die Flüssigkeit alkalisch reagiert (wie bei $NH_3 + (NH_4)_2SO_4$), obwohl zur Entladung des Wasserstoffions wegen der viel kleineren Konzentration eine erheblich höhere Spannung erforderlich ist. Deshalb lassen sich diese Metalle nur aus Lösungen abscheiden, die frei von Nitrat sind. Wenn man sie aus nitrathaltigen Lösungen abscheiden will, muß man sich der Quecksilberkathode bedienen und mit hinreichend starken Strömen arbeiten.

Bei der Bestimmung des Kupfers aus nitrathaltiger Lösung erzielt man noch vollständige Abscheidungen, wenn man auf 100 bis 120 ccm Flüssigkeit 2 bis 5 ccm HNO_3 vom spezifischen Gewicht 1.2 hinzugibt. Man arbeitet mit einer Stromdichte von 1 bis 2 und bei Bewegung des Elektrolyten mit 3 bis 4 Ampere. Wenn die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, prüft man, ob die Lösung noch $Cu^{\cdot\cdot}$ enthält (mittels $K_4Fe(CN)_6$ + Na-Acetat oder indem man den Stand der Flüssigkeit durch Zugabe von Wasser um einige mm über den Rand des Kupferniederschlags erhöht und zusieht, ob ein schwach roter Ring entsteht). Nach beendeter Abscheidung wird die Flüssigkeit ohne Unterbrechung des Stroms unter Zufließenlassen von Wasser abgehebert, die Schale (respektive Drahtnetzelektrode) mit Wasser, reinem Alkohol und eventuell Aether gewaschen und einige Minuten im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

Die schwammige Beschaffenheit bei der Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung (unter sonst gleichen Bedingungen) hängt mit der gleichzeitig stattfindenden H_2-Entwickelung (siehe unten) zusammen. Wenn man die Flüssigkeit durch Rotieren einer Elektrode in lebhafte Bewegung versetzt oder mit solchen Spannungen arbeitet, daß eine Wasserstoffentwickelung nicht in größerem Umfange eintreten kann, erhält man guthaftende

eventuell sogar hellrote Niederschläge. Außerdem ist die Fällung in erheblich kürzerer Zeit beendet. — Am zweckmäßigsten arbeitet man nach Förster (Z. f. angew. Ch. **19**, 1890; 1906), wenn man keine Rotiervorrichtung zur Verfügung hat, mit einer Netzelektrode und benutzt als Stromquelle einen Bleiakkumulator, der gerade die erforderliche Spannung gibt. Die Flüssigkeit wird mit 10 Volumprozent $^2/_1$-norm. H_2SO_4 versetzt und auf 70 bis 80° erwärmt. Erhitzen auf höhere Temperatur bietet keinen Vorteil; ein Sparbrenner genügt um die Flüssigkeit während der Elektrolyse auf der geeigneten Temperatur zu erhalten. Während sonst die Abscheidung des Kupfers aus HNO_3-Lösung 6 bis 8 Stunden in Anspruch nimmt, ist nach diesem Verfahren die Fällung von 0,1 bis 0,25 g Cu in 45 bis 80 Minuten beendet. Das Ende ist daran zu erkennen, daß die Sauerstoffentwicklung an der Anode nachläßt. Um sicher zu gehen, bricht man den Versuch erst 10 Minuten später ab.

Auf die gleiche Weise läßt sich Kupfer auch von Cd, Zn und Ni trennen. Wenn Eisensalze vorliegen, muß bei Zimmertemperatur gearbeitet werden.

Im übrigen wird über die Bestimmungsmethoden der einzelnen Bestandteile in den die einzelnen Elemente behandelnden Artikeln Näheres mitgeteilt.

40. Elektroanalytische Trennungen. Die Trennung von zwei Bestandteilen bietet am wenigsten Schwierigkeiten, wenn es sich um Ionen handelt, von denen das eine an der Kathode, das andere an der Anode abgeschieden wird, wie bei $Cu^{\cdot\cdot} + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; Blei fällt dabei als Superoxyd (PbO_2) an der Anode aus.

Schwierigkeiten sind in diesem Falle nur dann zu erwarten, wenn viel $Pb^{\cdot\cdot}$ neben wenig $Cu^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist, wenn also an der Kathode noch andere Kationen entladen werden. Dann kann der bei einfachen Bleiabscheidungen selbst bei größerem Zusatz von HNO_3 (wenigstens bei Anwendung einer kleinen Kathode, so daß eine große Stromdichte herrscht) immer vorkommende Fall eintreten, daß sich an der Kathode etwas Blei ausscheidet. Nötigenfalls ist durch Zugabe von etwas mehr HNO_3 auf die etwas herausgehobene Kathode oder durch kurzes (1 bis 2 Minuten) Unterbrechen des Stromes das Blei in Lösung zu bringen. In dem Maße, wie das Blei an der Anode abgeschieden wird, was folgendermaßen zu formulieren ist:

$$Pb^{\cdot\cdot} = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2(')$$
$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^{\cdot},$$

vermindert sich die Gefahr, daß sich dem Kupfer Blei beimischt. Die beim Ablösen des Kupfers erhaltene Lösung sollte aber gleichwohl auf $Pb^{\cdot\cdot}$ geprüft werden.

Die Ausführbarkeit der Trennung verwandter Bestandteile, die beide an der Kathode ausfallen, hängt davon ab, ob die beiden Ionen sich hinsichtlich ihrer Elektroaffinität hinreichend unterscheiden. Einen Maßstab dafür, ob das der Fall ist, bilden die elektrolytischen Potentiale oder die damit in Beziehung stehenden Zersetzungsspannungen, die für die wichtigsten Salze (in $^1/_1$-normaler Lösung) die folgenden Werte haben: $AgNO_3$ 0,70 V.; $CuSO_4$ 1,49 V.; $CdSO_4$ 2,03 V.; $Cd(NO_3)_2$ 1,98 V.; $CoSO_4$ 2,3 V.; $NiSO_4$ 2,40 V.; $FeSO_4$ 2,46 V.; $ZnSO_4$ 2,55 V.; H_2SO_4 1,67 Volt.

Die Bedeutung dieser Zahlen ist die, daß sie diejenige Spannung angeben, bei deren Ueberschreitung dauernder Stromdurchgang unter Abscheidung des betreffenden Kations und von Sauerstoff an der Anode stattfindet. Nitrate, bei denen der Anodenvorgang der gleiche ist, geben sehr nahe denselben Wert. Dagegen haben Chloride, Bromide, Cyanide, überhaupt solche Salze andere Zersetzungspunkte, bei denen ein anderer Vorgang an der Anode stattfindet oder bei denen, wie bei vielen Cyaniden, abnorme Dissoziationsverhältnisse vorliegen.

Die Bedeutung der Zersetzungswerte für die hier erörterte Frage ist zuerst von Le Blanc klar erkannt und gewürdigt worden, nachdem bereits vor ihm durch Kiliani auf die Möglichkeit hingewiesen worden war, daß sich elektroanalytische Trennungen durch Abstufung der Elektrolysierspannung ausführen lassen müßten. — Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß eine Trennung möglich sein wird, wenn die Zersetzungswerte soweit auseinanderliegen, daß beim Arbeiten mit einer Spannung, die den höheren Wert nicht erreicht, der leichter abscheidbare Bestandteil in einigen Stunden praktisch vollständig abgeschieden wird. Der erforderliche Abstand ergibt sich durch Anwendung der Nernstschen Gleichung, die den Einfluß der Ionenkonzentration auf das elektrolytische Potential eines Metalls gegenüber der Lösung eines Salzes dieses Metalls zum Ausdruck bringt (siehe den Artikel „Potential, elektrolytisches Potential"). Danach steigt nämlich die zur Abscheidung eines ein- bezw. n-wertigen Ions erforderliche Spannung bei Zimmertemperatur immer um 0,058 respektive 0,058/n Volt, wenn die Konzentration der Ionen auf $^1/_{10}$ gesunken ist. Wenn also die Abscheidungsspannung für eine 0,1-normale Lösung eines einwertigen Salzes einen bestimmten Wert hat, wird eine um $0{,}058 \times 4 =$ rund 0,25 Volt höhere Spannung erforderlich sein, nachdem die Konzentration des Ions auf $^1/_{10000}$ des ursprünglichen Werts, also $0{,}1 \times 10^{-4}$ gesunken ist. Bei n-wertigen Ionen liegen die Verhältnisse insofern noch günstiger, als sich ein kleinerer Abstand, nämlich 0,25/n Volt ergibt. Ist der Abstand kleiner, so hat es keinen Zweck, die Trennung zu versuchen. Dagegen besteht die Möglichkeit, den Abstand durch Zugabe von komplexbildenden Stoffen (NH_3, KCN) zu vergrößern oder sogar umzukehren. Dann sind aber die oben angegebenen Zahlen nicht direkt verwertbar. Und wenn keine

anderen Daten (Potentialmessungen, Gleichgewichtskonstanten) vorliegen, aus denen sie abgeleitet werden können, müssen zunächst die Zersetzungswerte bestimmt werden.

Das geschieht am einfachsten so, daß man von jedem Salz eine Lösung von bestimmter Konzentration unter Zugabe eines komplexbildenden Stoffs (von dem man weiß, daß wenigstens ein Kation daraus bestimmbar ist) bereitet und dann mit einer bestimmten Spannung während eines angemessenen Zeitraumes (am besten unter Bewegen des Elektrolyten) elektrolysiert. Ehe die Spannung verändert wird, läßt man die Flüssigkeit ab und stellt durch Wägen fest, ob das Gewicht der Kathode zugenommen hat. Nur wenn sich so für jedes der in Betracht kommenden Salze ein hinreichender Abstand ergeben hat, verlohnt es sich, direkte Trennungsversuche auszuführen.

Wie durch geeignete Zusätze, läßt sich in manchen Fällen, wie auf Anregung von F. Foerster durch F. Blankenburg (Z. f. Elektrochem. 13, 563; 1907) für die Trennung von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ ermittelt worden ist, eine sonst nicht ausführbare Trennung durch Arbeiten bei höherer Temperatur ermöglichen.

Bei der Ausführung von Trennungen verwandter Ionen kommt es oft darauf an, die Elektrolysierspannung auf 0,01 Volt genau zu regeln, wie z. B. bei der Trennung von $Ag^{\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$, die sich nach F. W. Küster und v. Steinwehr (Z. f. Elektroch. 4, 451; 1898) mit einer 1,38 Volt nicht übersteigenden Spannung mit großer Präzision durchführen läßt. Dies erreicht man leicht dadurch, daß man eine Elektrizitätsquelle mit geeigneter Spannung (Thermosäule, Akkumulator) durch einen Widerstand schließt und den Arbeitsstrom von der einen Klemme und einer dritten, die mit einem Gleitkontakt in Verbindung steht, abzweigt. Zu beachten ist, daß der Kontakt gut funktioniert. Die Beendigung der Abscheidung zeigt sich durch Ansteigen der Spannung an (wenn der Gleitkontakt nicht entsprechend verschoben wird) und durch Fallen der Stromstärke. Wenn man, wie bei der Trennung des $Ag^{\cdot}$ von $Cu^{\cdot\cdot}$, unterhalb der Zersetzungsspannung von Säuren ist, fällt der Zeiger am Amperemeter gegen Ende (besonders wenn die eine Elektrode bewegt wird) in kurzer Zeit auf den Betrag, welcher dem Stromdurchgang durch das Voltmeter entspricht, so daß der Zeitpunkt, bei welchem die Elektrolyse abgebrochen werden kann, leicht zu erkennen ist. Ist dagegen, wie bei der Trennung von $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ in etwa 0,1 normaler H_2SO_4-Lösung, eine Spannung (2,85 Volt) erforderlich, bei der von vornherein auch Abscheidung von Wasserstoff stattfindet, dann ist der Abfall der Stromstärke entsprechend geringer.

Kathodenpotential. Noch rascher und sicherer kommt man nach H. Sand (siehe unter 36c) zum Ziele, wenn man das Kathodenpotential beobachtet, d. h. die Kathode mit einer mit Hg_2SO_4 und $^2/_1$-normaler H_2SO_4 beschickten Normalelektrode zu einem Element kombiniert und die elektromotorische Kraft desselben nach der Kompensationsmethode bestimmt und deren Aenderung während der Abscheidung verfolgt. Da jedes derartige Element eine bestimmte und zwei verschiedene Metalle auch verschiedene elektromotorische Kräfte (die man kurz als Kathodenpotentiale bezeichnet) besitzen, läßt sich durch Beobachten des Kathodenpotentials leicht erkennen, ob sich etwas von dem Metall mit dem höheren Kathodenpotential abgeschieden hat. Nötigenfalls ist die Elektrolysierspannung etwas zu erniedrigen, bis das Kathodenpotential wieder auf den niedrigeren Wert gesunken ist. Die Arbeitsweise ist zwar nicht so einfach wie beim Arbeiten mit begrenzter Elektrolysierspannung und es sind kompliziertere Instrumente erforderlich; aber sie bietet, was besonders bei Ausführung häufiger Bestimmungen von großer Bedeutung wird, den Vorzug, daß die Elektrolysierspannung namentlich zu Anfang, wenn das Ion, das zunächst abgeschieden wird, noch in großer Konzentration vorhanden ist, über die Zersetzungsspannung des Salzes mit dem unedleren Kation (mit größerer Elektroaffinität) gesteigert und somit eine erheblich größere Stromstärke erzielt werden kann. Der Vorteil dieser Methode kommt also einmal darin zur Geltung, daß man die Trennung von Ionen mit verhältnismäßig kleinem Unterschied in der Entladungsspannung in erheblich kürzerer Zeit durchführen kann, als wenn man sich auf die Konstanthaltung der Elektrolysierspannung beschränkt; außerdem kann aus dem Kathodenpotential (und zwar aus der Stellung des Gleitkontakts auf der Brücke zum Kompensieren) ersehen, ob der Niederschlag frei von dem schwerer abscheidbaren Metall ist. Ueber die Ausübung des Verfahrens muß auf die unter 36 zitierte Abhandlung von H. Sand und auf das unten erwähnte Buch von A. Fischer verwiesen werden.

Ueber weitere im besonderen physikalische Methoden der chemischen Analyse siehe den Artikel „Physikalisch-chemische Analyse".

Literatur. ***W. Ostwald***, *Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie. 5. Aufl. Leipzig 1910.* — ***W. Herz***, *Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie. 3. Band der Sammlung: Die chemische Analyse. Stuttgart 1907.* — ***W. Böttger***, *Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre. 2. Aufl. Leipzig 1908.* — ***H. Beckurts***, *Die Methoden der Maßanalyse. Braunschweig 1910.* — ***A. Classen***, *Theorie und Praxis der Maßanalyse. Leipzig 1912.* — ***R. Weinland***, *Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse und den maßanalytischen Bestimmungen des deutschen Arzneibuchs. Tübingen 1911.* — ***F. P. Treadwell***, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 7. resp. 5. Aufl. Leipzig und Wien 1911.* — ***R. Frese-***

nius, *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. Braunschweig 1875.* — **A. Classen,** *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Braunschweig 1901.* — **W. F. Hillebrand,** *Analyse der Silikat- und Carbonatgesteine. Uebersetzt von E. Wilke-Dörfurt, Leipzig 1910.* — **A. Classen,** *Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 5. Aufl. Berlin 1908.* — **A. Fischer,** *Elektroanalytische Schnellmethoden. Band 4 und 5 der Sammlung: Die chemische Analyse. Stuttgart 1908.* — **F. Smith,** *Quantitative Elektroanalyse. Uebersetzt von A. Stähler. Leipzig 1908.*

W. Böttger.

B. Organische Analyse.

1. Vorbereitende Operationen. Reinigungsmethoden. 2. Kriterien der chemischen Reinheit. 3. Identifizieren. 4. Elementaranalyse. 5. Qualitative und quantitative Bestimmung: a) Stickstoff, b) Halogene, c) Schwefel, Phosphor, Arsen und die übrigen in Kohlenstoffverbindungen einführbaren Elemente, d) Ermittelung der empirischen Formel. 6. Bestimmung der Molekulargröße. 7. Zurückführen auf eine Stammsubstanz. 8. Aufstellung der Konstitutionsformel. 9. Qualitative und quantitative Bestimmung von Atomgruppen. 10. Bestimmung der relativen Stellung der Atomgruppen im Molekül. Substitutionsregeln.

1. Vorbereitende Operationen. Reinigungsmethoden. Die Worte, die der Schöpfer der Hauptmethoden unserer Disziplin, Justus Liebig, geschrieben hat, werden für alle Zeiten Geltung behalten: „Die erste Aufgabe, welche man bei der Ausführung der organischen Analyse zu lösen hat, ist, daß man sich die zu analysierende Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit zu verschaffen sucht: kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern."

Feste Stoffe werden zu ihrer Reinigung fast immer zunächst in einer passenden Flüssigkeit gelöst. Dabei kann schon die Verunreinigung ungelöst zurückbleiben, oder durch Zusatz einer dritten Substanz zur Fällung gebracht werden (Zusatz von Wasser zu alkoholischen Lösungen, Einleiten von Gasen, wie Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff usw.).

Oftmals verraten Verunreinigungen ihre Anwesenheit dadurch, daß die Lösung der in reinem Zustande farblosen Substanz gefärbt erscheint. Durch Entfärben kann man dann die Hauptarbeit der Reinigung leisten. Das meist verwendete Entfärbungsmittel ist Tierkohle, die natürlich keine Stoffe in löslicher Form enthalten darf, welche (wie z. B. Eisenverbindungen) mit der zu reinigenden Substanz in Reaktion treten können. Man soll aus diesem Grunde auch, durch Erhitzen bei Luftabschluß, die massenhaft okkludierten Gase, namentlich den Sauerstoff, aus der Kohle entfernen.

Beim Schütteln mit der Kohle, meist schon in der Kälte und in kurzer Zeit, wird durch die Wirkung der Adsorption ein Teil der gelösten Substanzen der Flüssigkeit entzogen. Da die in geringerer Konzentration vorhandenen Stoffe, namentlich wenn sie ein höheres Molekulargewicht besitzen, stärker adsorbiert zu werden pflegen, werden vorwiegend die unerwünschten Begleiter der Hauptsubstanz entfernt. Wichtig ist, daß manche, namentlich hydroxylhaltige Substanzen, besonders in wässeriger Lösung, die Fähigkeit besitzen, die Tierkohle partiell in kolloide Form überzuführen („durchgehen" der Kohle durch das Filter). Für die Analyse bestimmte Substanzen müssen daher nach dem Entfärben nochmals, am besten aus einem hydroxylfreien Lösungsmittel, umkristallisiert zu werden.

Neben der Tierkohle finden als adsorbierende Entfärbungsmittel gelegentlich auch Infusorienerde, Talk, Kaolin u. dgl. Anwendung.

Durch Suspensoide mehr oder weniger getrübte Lösungen werden durch die verschiedenen Ausflockungsmittel geklärt.

Man erzeugt z. B. in der Lösung einen voluminösen Niederschlag (zugefügte Bleiionen werden mit Schwefelwasserstoff gefällt, oder man verwendet äquivalente Mengen von Baryumhydroxyd und Aluminiumsulfat, Silbernitrat und Salzsäure usf.). Salles hat bereits im Jahre 1839 die schon vor Jahrhunderten bekannte Eigenschaft des Hühnereiweißes, in der Hitze zu koagulieren und dabei Suspensionen mitzureißen, zu einer brauchbaren Methode ausgearbeitet, die seither vielfach Verwendung gefunden hat.

Manchmal können Verunreinigungen auch durch Oxydationsmittel (Chlorkalk, Natriumhypochlorit, Kaliumpermanganat, Chromsäure, salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd), die man in kleiner Menge zusetzt, zerstört werden.

Kohlenwasserstoffe und vollkommen hydrierte heterozyklische Verbindungen werden von sauerstoffhaltigen oder ungesättigten Begleitern und ebenso von Jod und Jodwasserstoff durch Kochen mit metallischem Natrium befreit. In ähnlicher Weise finden schweflige Säure und Zinnchlorür Verwendung. Endlich kann man in manchen Fällen durch Zusatz von Kondensationsmitteln, wie konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure, Aluminiumchlorid, Chlorschwefel, Chlorzink usw., leichter angreifbare Verunreinigungen in unlösliche Harze verwandeln.

Um Substanzen durch Umkristallisieren zu reinigen, muß man ein geeignetes Lösungsmittel wählen. Man beachte, daß viele Kristalle die Eigenschaft besitzen,

das Lösungsmittel, entweder in stöchiometrischen Mengen (Kristallwasser, Alkohol, Aether usw.) oder in fester Lösung (Richards 1911) zurückzuhalten. Man ist dann nur durch sorgfältiges Trocknen, eventuell im Vakuum und bei höherer Temperatur, imstande, die Substanz wieder von dem Aufgenommenen zu befreien.

Auch sonst ist es unerläßlich, die zu analysierende Probe vollständig von Feuchtigkeit zu befreien. Flüssigkeiten löst man zu diesem Behufe gewöhnlich in einem indifferenten Medium von beträchtlich niedrigerem Siedepunkt, digeriert mit dem Trocknungsmittel (Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd, Bariumoxyd usw.) filtriert und verflüchtigt das Lösungsmittel.

Der Rückstand wird, wie überhaupt unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, durch fraktionierte Destillation gereinigt, wenn nötig, im Vakuum von wenigen Millimetern.

Manche feste Substanzen lassen sich auch durch Sublimation, eventuell unter vermindertem Druck oder in einem Gasstrome reinigen. Einige Substanzen lassen sich überhaupt kaum anders vollkommen rein erhalten, z. B. α-Jodanthrachinon.

Für das fraktionierte Ausfällen amorpher oder flüssiger Verbindungen aus ihren Lösungen hat Willstätter den Terminus Umscheiden eingeführt. Das Umscheiden kann begreiflicherweise nicht zu so guten Resultaten führen wie das Umkristallisieren, hat aber doch schon, z. B. bei nicht destillierbaren Flüssigkeiten, sehr wertvolle Dienste geleistet.

Flüssigkeiten können endlich noch durch Ausschütteln, feste Präparate durch Extraktion gereinigt werden. Ist eine Substanz als solche aus irgendeinem Grunde der Reinigung nicht zugänglich, so verwandelt man sie in ein geeignetes Derivat (Salz, Ester, Oxim usw.), das nach entsprechender Behandlung wieder zerlegt werden kann.

2. Kriterien der chemischen Reinheit. Als „chemisch rein" bezeichnen wir eine Substanz, wenn sie keinerlei nachweisbare Verunreinigungen enthält. Je nach der Richtung, in der sich die beabsichtigte Untersuchung erstreckt, ist ein verschieden hoher Grad von Reinheit nötig. So wird ein wenig Feuchtigkeit das Resultat einer Atomgruppenbestimmung wesentlich weniger alterieren als die Elementaranalyse. Als Kontrolle für das Vorliegen eines einheitlichen (kristallisierbaren oder destillierbaren) Körpers dient die Bestimmung seiner physikalischen Konstanten: Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, oder kritische Lösungstemperatur, ferner spezifisches Gewicht und in speziellen Fällen optisches Drehungsvermögen.

Für amorphe Substanzen lassen im allgemeinen diese Methoden im Stich. Man ist hier darauf angewiesen, die Substanz fraktioniert zu analysieren, um sich, wenn auch nicht sicher von ihrer Reinheit, so doch von ihrer Einheitlichkeit zu überzeugen.

Natürlich hat man in allen Fällen auf fremde flüchtige (Halogene usw.) oder nicht flüchtige (Aschengehalt) Elemente zu prüfen, die durch die Darstellungsweise in das Präparat hineingelangt sein können.

3. Identifizieren. Die primitivste Form der Analyse ist die Identifizierung der Präparate mit einem Präparat von bekannter chemischer Individualität (Type).

Zur Identifizierung dienen neben dem Vergleiche der physikalischen Konstanten der fraglichen Substanz und der Type noch der kristallographische Vergleich und Spezialreaktionen der Type.

Es sei dabei betont, daß namentlich Farb- und Geruchreaktionen, die naturgemäß mit Vorliebe zu Identifizierungszwecken herangezogen werden, zu Täuschungen Veranlassung geben können. So hat man lange Zeit den „Mäusegeruch" als Charakteristikum der Fettsäureamide betrachtet, während die reinen Amide geruchlos sind. Das Ausbleiben der Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure — einer Reaktion, nach der man das Benzol zu identifizieren pflegte — hat bekanntlich V. Meyer dazu geführt, den konstanten Begleiter des Teerbenzols, das Thiophen, dem diese „Indopheninreaktion" zukommt, zu entdecken.

Ein sehr wichtiges, wenn auch nicht immer ausreichendes Identifizierungsmittel für kristallisierbare Substanzen ist die Bestimmung des Mischungsschmelzpunktes.

Haben zwei Substanzen gleichen Schmelzpunkt und sind sie identisch, dann wird auch ein Gemisch der beiden (zu etwa gleichen Teilen) denselben Schmelzpunkt besitzen. Sind sie verschieden, so tritt Schmelzpunktsdepression ein, die bis über 30° betragen kann, manchmal aber auch so gering ist, daß sie nicht mit Sicherheit konstatiert werden kann. Man kann also nur aus der Depression mit Sicherheit auf Nichtidentität, dagegen aus der Konstanz des Schmelzpunktes nur mit, allerdings großer, Wahrscheinlichkeit auf Identität schließen.

Impfen. Unterkühlte Schmelzen (und übersättigte Lösungen) kristallisieren aus, wenn man eine Spur der zugehörigen festen Phase oder einen Partikel einer chemisch nahestehenden Substanz einträgt.

4. Elementaranalyse. Unter Elementaranalyse im engeren Sinne versteht man die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs als Kohlendioxyd und des Wasserstoffs als

Wasser. Diese beiden Elemente werden in einer Operation bestimmt, eventuell vorhandener Sauerstoff stets nur aus der Differenz errechnet, nachdem man sich durch qualitative Reaktionen davon überzeugt hat, daß keine weiteren Elemente in der Substanz vorhanden sind.

Wird die Elementaranalyse — was fast immer geschieht — auf trockenem Wege vorgenommen, so bezeichnet man sie als Verbrennung. Die Verbrennung in der üblichen Ausführungsform hat bereits im Jahre 1831 Justus Liebig angegeben.

0,1 bis 0,3 g der reinen, trockenen Substanz werden in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase oder Quarz im Luft- oder Sauerstoffstrome erhitzt, die gasförmigen Zersetzungsprodukte über glühendes Kupferoxyd oder Bleichromat geleitet und das austretende Gasgemisch zunächst durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr, welches den Wasserdampf, und durch einen Kaliapparat oder ein Natronkalkrohr, welche das Kohlendioxyd zurückhalten, geleitet.

Stickstoffhaltige Substanzen bedingen das Verwenden eines Absorptionsmittels für die entstehenden Stickstoffoxyde, da sonst ein scheinbares Plus an Wasser zu gewärtigen wäre. Zumeist wird zu diesem Zwecke Bleisuperoxyd verwendet, das an das Rohrende gebracht und auf 200 bis 300° erhitzt wird. Man kann auch die Stickoxyde durch metallisches Silber oder Kupfer reduzieren. Halogen- oder schwefelhaltige Substanzen werden mit Bleichromat verbrannt und es wird ebenfalls eine Bleisuperoxydschicht oder eine Silber(Kupfer)spirale vorgelegt.

Verbindungen, welche beim Glühen nichtflüchtige Asche hinterlassen, z. B. Salze der Alkali- oder Erdalkalimetalle können einen Teil der Kohlensäure zurückhalten. Man vermischt sie mit Kaliumbichromat, Chromoxyd, Kupferphosphat oder dgl., um die Entstehung von Carbonat zu verhindern.

Dennstedt (1897) verbrennt ausschließlich mit überschüssigem gasförmigen Sauerstoff und benutzt als Katalysator einen aus mehreren Platinblechstreifen zusammengeschweißten Platinstern. In den vorderen Teil des Rohres werden — bei stickstoff-, schwefel- und halogenhaltigen Stoffen — Schiffchen mit Bleisuperoxyd und molekularem Silber gebracht, deren Gewichtszunahme zur Bestimmung dieser Elemente dient.

Elementaranalysen auf nassem Wege d. h. Kohlenstoffbestimmungen — da ja das entstehende Wasser hier nicht gewogen werden kann — ergeben nur selten brauchbare Resultate, da eine vollständige Oxydation hier nur ausnahmsweise gelingt.

Versuche, auf elektrothermischem Wege Verbrennungen auszuführen, haben Breteau und Leroux, Carrasco und Plancher und andere versucht, doch haben ihre Methoden vorläufig keinen Anklang gefunden, ebensowenig wie das wiederholt vorgeschlagene Verbrennen im Autoklaven oder der kalorimetrischen Bombe.

Neuestens hat es Pregl unternommen, mit mikroanalytischen Methoden zu arbeiten; es sollen so sehr gute Resultate erhalten werden.

Berechnung der Analysen. Man findet den Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nach den Gleichungen:

$$P_C = \frac{3(CO_2)}{11 \times S} \text{ und } P_H = \frac{(H_2O)}{9 \times S}$$

5. Qualitative und quantitative Bestimmung. 5a) Stickstoff. Der qualitative Nachweis des Stickstoffs gelingt nahezu ausnahmslos nach der von Lassaigne 1843 angegebenen Methode.

Man bringt in eine enge und lange Eprouvette 10 bis 20 mg Substanz und darauf etwa die 10fache Menge gut abgetrocknetes Natrium (in seltenen Fällen ist das leichter schmelzende Kalium vorzuziehen) und erhitzt zum Glühen. Nach Beendigung der Reaktion trägt man in Alkohol ein, um das überschüssige Natrium zu zerstören, verdünnt mit Wasser, filtriert, setzt je einen Tropfen Ferro- und Ferrisalzlösung zu, kocht auf und säuert nach dem Wiedererkalten vorsichtig mit Salzsäure ein; beim Stehen wird, falls die Substanz stickstoffhaltig war, die Abscheidung von Berlinerblau erfolgen.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs wird meist nach Dumas, sonst nach Kjeldahl vorgenommen.

Bei der Bestimmung nach Dumas wird die Substanz mit Kupferoxyd vermischt in eine enge Verbrennungsröhre gebracht in deren vorderem Teil sich eine blanke Kupferspirale befindet.

Man füllt das Rohr mit Kohlendioxyd, legt ein mit starker Kalilauge gefülltes Azotometer vor und verbrennt nun unter zeitweisem Durchleiten von Kohlendioxyd. Aller Stickstoff wird dabei elementar abgeschieden.

Schließlich wird der entwickelte elementare Stickstoff entweder über Kalilauge, oder, etwas genauer, über Wasser gemessen.

Den Prozentgehalt n der Substanzmenge S findet man nach der Gleichung

$$n = \frac{v.(b-w).0{,}12511}{S.760\,(1 + 0{,}00367\,t)}$$

in der v das gemessene Gasvolumen bei der Temperatur t und dem Barometerstande b,

und w die korrespondierende Wasserdampftension bedeutet.

Die Methode von Dumas liefert fast immer brauchbare Resultate: sie besitzt nur den einen prinzipiellen Fehler, den zu bestimmenden Bestandteil gewissermaßen indirekt, ohne qualitative Kontrolle zu gewinnen. Bei nicht ganz sorgfältiger Arbeit kann man daher zu Fehlschlüssen gelangen, und, wie dies die Geschichte dieser Methode mehrmals zeigt, Stickstoff quantitativ bestimmen, wo er gar nicht vorhanden ist.

Das Prinzip der Kjeldahlschen Methode ist, die stickstoffhaltige Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen. Die organische Substanz wird oxydiert und die entstehende schweflige Säure reduziert den Stickstoff zu Ammoniak, das dann durch überschüssige Lauge freigemacht, abdestilliert und titriert wird. Man pflegt der Schwefelsäure Salze, die ihren Siedepunkt erhöhen (z. B. Kaliumsulfat) und Sauerstoff übertragende Katalysatoren (Quecksilber) zuzusetzen.

Für manche Substanzgruppen (Nitrokörper, heterozyklische Ringe usw.) ist das Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar, und erfordert mehr oder weniger große Modifikationen. Es ist aber dort besonders empfehlenswert, wo, wie bei den Eiweißkörpern, bei relativ niedrigem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffgehalte, eine große Menge organischer Substanz bewältigt werden muß.

5b) Halogene. Zum qualitativen Nachweis von Chlor, Brom und Jod dient die Beilsteinsche Probe. Einige Milligramme der Substanz werden auf ein ausgeglühtes Kupferoxydstäbchen gebracht und in die entleuchtete Bunsenbrennerflamme gehalten. Es entsteht flüchtiges Halogenkupfer, das die Flamme grün bis blaugrün färbt. Stickstoffhaltige Substanzen, die in der Hitze Cyankupfer liefern, können zu Täuschungen Veranlassung geben, doch ist im allgemeinen die Reaktion vollkommen verläßlich.

Zur quantitativen Bestimmung von Chlor und Brom dient namentlich die von Soubeiran (1831) und Liebig (1832) unabhängig ausgearbeitete „Kalkmethode", am besten in der Ausführungsform von Piria und Schiff.

Die Substanz, die nicht allzu flüchtig sein darf, wird mit überschüssigem Kalk und etwas wasserfreier Soda gemischt in einen Platin- oder Nickeltiegel gefüllt, über den man einen zweiten, größeren Tiegel stülpt. Dann kehrt man die Tiegel um, und füllt den größeren soweit mit Kalk, daß der kleinere Tiegel ganz bedeckt ist. Nach dem zuerst sehr vorsichtigen Erhitzen ist die organische Substanz vollkommen zerstört und das Halogen an Calcium gebunden. Man löst in Wasser, neutralisiert mit Salpetersäure, filtriert von etwas Kohle ab und fällt in üblicher Weise mit Silbernitrat.

Fluor kann ähnlich bestimmt werden, nur muß man — in einer engen Nickelröhre — bis zur Gelbglut erhitzen (H. Meyer und Hub 1910). — Für die Bestimmung von Jod benutzt man ausschließlich Natriumcarbonat, um die Bildung des schwerlöslichen Calciumjodats zu vermeiden, und reduziert etwa entstandene Jodsäure mit schwefliger Säure.

Leichtflüchtige Substanzen werden nach Carius im Einschmelzrohre mit stärkster Salpetersäure und festem Silbernitrat auf ca. 300° erhitzt, wodurch im allgemeinen auch vollständige Aufschließung erreicht wird.

5c) Schwefel, Phosphor, Arsen und die übrigen in Kohlenstoffverbindungen einführbaren Elemente. Zum qualitativen Nachweise von Schwefel geht man wie zum Stickstoffnachweise vor: Die Schwefelnatrium enthaltende alkalische Lösung gibt mit Nitroprussidnatrium die charakteristische Rotfärbung, nach Zusatz von Bleiacetat Schwarzfärbung. Arsen wird, eventuell nach oxydativem Aufschließen der Substanz, im Marshschen Apparate, Phosphor als Phosphorsäure nachgewiesen.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels wird derselbe in Schwefelsäure übergeführt, am besten nach Asboth mittels Natriumsuperoxyds. Phosphorhaltige Substanzen werden meist auf nassem Wege (mit Chromsäure oder Salpetersäure) zerstört und die gebildete Phosphorsäure in üblicher Weise bestimmt.

Von den übrigen Elementen sind die nachfolgenden in organischen Verbindungen erhalten worden: Aluminium, Antimon, Barium, Beryllium, Blei, Bor, Cadmium, Cäsium, Calcium, Cer, Chrom, Eisen, Gold, Kalium, Kobalt, Kupfer, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Osmium, Palladium, Platin, Quecksilber, Scandium, Selen, Silber, Silicium, Strontium, Tellur, Thallium, Thorium, Titan, Uran, Wismut, Wolfram, Zink, Zinn, Zirkon.

Sind diese Elemente Bestandteile von Salzen der Carbonsäuren, so kann man sie nach den Methoden der Mineralchemie bestimmen; sonst wird gewöhnlich die organische Substanz entweder nach Art der Methode von Carius oder nach Kjeldahl zerstört und so das betreffende Element in Ionenform übergeführt. Manchmal kann man auch (Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Platin) durch einfaches Glühen, eventuell

nach Zusatz von Schwefelsäure, das Metall als solches oder als Oxyd erhalten.

5d) Ermittelung der empirischen Formel. Das (natürlich ganzzahlige) Verhältnis der Atome wird aus den durch die Elementaranalyse gelieferten Prozentzahlen folgendermaßen ermittelt. Die Quotienten von Prozentzahl und Atomgewicht für die einzelnen Elemente werden nochmals durch die kleinste so erhaltene Zahl dividiert. Dadurch erhält man Werte, die entweder (nahezu) ganzen Zahlen entsprechen oder durch Multiplikation mit 2 oder 3 in Zahlen verwandelt werden, die durch geringe Abrundung zu Ganzen werden.

Man berücksichtigt beim Aufstellen der Formel, daß das Gesetz der paaren Valenzzahlen erfüllt sein muß, sowie daß die Werte für Wasserstoff und Stickstoff (nach Dumas) in der Regel etwas zu hoch (bis zu 0,3 %), diejenigen für Kohlenstoff bei Substanzen, die nur C, H und O enthalten, um ebensoviel zu niedrig auszufallen pflegen; Substanzen, die noch andere Elemente (namentlich N und S) enthalten, liefern oftmals ein Plus an Kohlenstoff von einigen Zehntelprozenten. Bei kompliziert zusammengesetzten, besonders hochmolekularen Substanzen läßt sich die empirische Formel nicht mehr mit Sicherheit errechnen, muß vielmehr auf Grund von Umwandlungsreaktionen und nach Ermittelung der Molekulargröße bestimmt werden.

6. Bestimmung der Molekulargröße. Dazu werden gegenwärtig fast nur mehr zwei physikalische Methoden angewendet: die Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung von reinen Flüssigkeiten durch Zusatz der zu analysierenden Substanz. Nur mehr gelegentlich werden auch Dampfdichtebestimmungen nach dem Luftverdrängungsverfahren ausgeführt.

7. Zurückführen auf eine Stammsubstanz. Weitere wichtige Fingerzeige zur analytischen Aufklärung der Zusammensetzung eines Körpers kann die Zurückführung auf eine Stammsubstanz von bekannter Konstitution liefern. Zu diesem Zwecke wird entweder ein Oxydationsprodukt oder ein Reduktionsprodukt dargestellt, dessen Bildungsweise Garantien dafür bietet, daß es ohne Umlagerungen entstanden ist, also noch das Kohlenstoffskelett der Substanz enthält.

8. Aufstellung der Konstitutionsformel. Mit der Aufstellung der empirischen Formel ist im allgemeinen den Bedürfnissen des Analytikers bei organischen Verbindungen durchaus nicht Genüge geschehen, er ist vielmehr genötigt, um zur Aufstellung der Konstitutionsformel zu gelangen, noch zwei Aufgaben zu lösen: Erstens die näheren Bestandteile, Atomgruppen, aufzufinden und quantitativ zu bestimmen und zweitens die relative Stellung dieser Radikale im Gefüge des Moleküls zu fixieren.

9. Qualitative und quantitative Bestimmung von Atomgruppen. Außer dem qualitativen Nachweis der einzelnen Atomgruppen ist noch in sehr vielen Fällen deren quantitative Bestimmung notwendig, namentlich auch dann, wenn man nicht imstande ist, die zu untersuchende Substanz vollkommen rein zu erhalten, oder wenn die Größe des Moleküls oder seine komplizierte Zusammensetzung den Wert der Elementaranalyse herabsetzt, oder eine solche überhaupt unnütz oder aussichtslos werden läßt.

Hat man in einem Substanzengemisch die Menge eines Komponenten zu bestimmen, ohne daß man imstande wäre, ihn quantitativ abzutrennen — und das wird meist der Fall sein —, so erhalten die Gruppenbestimmungen den Charakter von Gehalts- und Wertbestimmungen. Namentlich in der angewandten organischen Analyse (Fette, Harze, Sprengstoffe usw.) sind diese „quantitativen Reaktionen" von höchster Wichtigkeit. Man pflegt die solcherart ermittelten Daten, die für reine Naturprodukte die Bedeutung von Konstanten erreichen, als „Säurezahl", „Verseifungszahl", „Jodzahl", „Methoxylzahl" usw. zu bezeichnen. Aus gegen die Norm abweichenden „Zahlen" kann man oftmals qualitative und quantitative Schlüsse auf Verunreinigungen, Zusätze und Verfälschungen ziehen.

9a) Maßanalytische Methoden. Durch Neutralisation kann in den organischen Carbon- und Sulfosäuren und in stark sauren Phenolen und Enolverbindungen die Menge des durch Alkali vertretbaren Wasserstoffs in Aminen, Hydrazinen und Ammoniumbasen die Alkalität bestimmt werden. Ebenso können äußere und innere Ester (Laktone) nach der Verseifung in Form der resultierenden Säuren, oder durch Anwendung gemessener Alkalimengen zur Verseifung titriert werden.

Das gleiche Verfahren dient zur Analyse von Säureamiden, Anhydriden, Säurechloriden und Nitrilen.

Jodometrisch werden zahlreiche, sauerstoffhaltige Atomgruppen bestimmt, entweder direkt, wie die Nitro-, Nitroso-, Diazo-, Jodo-, Jodoso- und Chinongruppe und die Kohlenstoffdoppelbindung, oder indirekt, wie die Aldehyd- und Ketongruppe, aus der Titration des Ueberschusses an Phenylhydrazin, das man mit der Carbonylgruppe zu resistentem Hydrazon hatte zusammentreten lassen.

Oxydationsmethoden zumeist mit Permanganatlösungen dienen zur Er-

mittelung der Aldehyd-, Keton- und Hydrazingruppe und zur Bestimmung von Doppelbindungen; Reduktionsmethoden, bei denen Zinn- und Titanchlorürlösung Verwendung finden, zur Analyse von Nitro-, Nitroso-, Azo-, Superoxyd- und Chinongruppen und zur Messung der Wasserstoffaufnahmefähigkeit von Doppelbindungen.

9b) Kondensations- und Fällungsmethoden. Diese wendet man an, um schwerlösliche, charakteristische und leicht gravimetrisch bestimmbare Derivate (Ester, Hydrazone, Semikarbazide usw.) zu erhalten, oder um kristallisierbare Salze oder Doppelsalze (namentlich mit Platin- und Goldchlorwasserstoffsäure) darzustellen.

9c) Quantitativ verlaufende Spaltungen. Sie führen zur Bildung neuer einfacherer Verbindungen, die dann zur Analyse gelangen und ein Maß für die Menge der in der Ausgangssubstanz befindlichen reagierenden Atomgruppe abgeben. So werden alle Verbindungen, welche an Sauerstoff oder Stickstoff gebundenes Alkyl enthalten, bei geeigneter Temperatur durch Jodwasserstoff nach dem Schema

$$R - OAlk + HJ = R.OH + JAlk$$
$$\text{und } R - NAlk + HJ = R.NH + JAlk$$

in H-Verbindung und Jodalkyl zerlegt, das nach Zeisel oder Herzig und H. Meyer durch alkoholisches Silbernitrat in Jodsilber übergeführt wird.

Hydroxylhaltige Substanzen werden (durch Essigsäure oder Benzoesäure) acyliert, der entstandene Ester wird verseift und die gebunden gewesene Säure bestimmt.

Aus Diazo- und Hydrazingruppen kann durch Erhitzen oder Oxydation der Stickstoff quantitativ in elementarer Form ausgetrieben, Substanzen mit reaktionsfähigem Wasserstoff derselbe durch Magnesiumjodmethyl(äthyl) als Methan (Aethan) entzogen werden, durch geeignete Mittel wird aus der Carboxylgruppe Kohlendioxyd, aus der Sulfogruppe Schwefeldioxyd gebildet usf.

Man kann auch mehrere Verfahren kombinieren, und z. B. aus einem Phenol die Nitrobenzoyl- oder Anisoylverbindung darstellen und in letzterer eine Gruppenbestimmung ausführen, oder man kondensiert etwa einen Aldehyd mit Bromphenylhydrazin und bestimmt in dem substituierten Hydrazon die Menge des eingetretenen Halogens.

10. Bestimmung der relativen Stellung der Atomgruppe im Molekül. Substitutionsregeln. Die letzte Aufgabe der organischen Analyse ist die Bestimmung der relativen Stellung der Atomgruppen und Substituenten im Molekül.

Es würde zu weit führen, wenn man versuchen wollte, die hierfür angewendeten Methoden zu skizzieren: hervorgehoben sei nur, daß namentlich die orthodisubstituierten Substanzen charakteristische Reaktionen zeigen (Kondensationsreaktionen, größere Beweglichkeit einer Atomgruppe oder eines Halogens usw.), die den Isomeren fehlen. Als Differenzierungsmittel sind ferner Farbenreaktionen von großer Bedeutung. So geben die verschiedenen Gruppen von Phenolen und ihre Derivate mit Ferrichlorid z. T. sehr charakteristische Färbungen, die α-hydroxylierten und carboxylierten Pyridinderivate reagieren ähnlich mit Ferrosalzen usf.

Die unter dem Namen der sterischen Behinderungen oder allgemeiner sterischen Beeinflussung zusammengefaßten Erscheinungen geben ebenfalls oftmals wichtige Fingerzeige für Konstitutionsbestimmungen.

Die Stellung neu eintretender Substituenten im aromatischen Kern läßt sich nach verschiedenen „Substitutionsregeln" mit einiger Sicherheit ermitteln. Eine zusammenhängende Darstellung der hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten hat vor kurzem A. F. Holleman für den meist studierten Benzolring gegeben (s. den Artikel „Substitution").

Literatur. *H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen. 2. Aufl., Berlin 1909.*

H. Meyer.

C. Gasanalyse.

1. Aufsammeln und Aufbewahren der Gase. 2. Messung der Gase. Die Meßapparate. 3. Apparate zur exakten Gasanalyse mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit. 4. Allgemeines über die Verbrennung der Gase. 5. Spezielles über die Bestimmung der einzelnen Gase.

Die Analyse der Gase erfolgt, indem man entweder die einzelnen Bestandteile durch Absorption mit geeigneten Reagenzien bestimmt, oder wenn die Gase brennbar sind, die Volumveränderung, die durch die Verbrennung entsteht, ermittelt und die dabei entstehende Kohlensäure mißt.

Handelt es sich um Ermittelung von Bestandteilen eines Gases, die mehr als einige Zehntelprozente betragen, so werden die Gase zweckmäßig in dazu geeigneten Apparaten dem Volum nach gemessen und die durch die Absorption oder Verbrennung entstehenden Volumdifferenzen direkt bestimmt. Sind Bestandteile zu bestimmen, deren Quantität sehr gering ist, wie z. B. die schweflige Säure in der Luft, so wird zweckmäßig ein großes Volum des Gases durch passende Absorptionsmittel gesaugt und die von denselben aufgenommene Menge in geeigneter Weise gemessen.

1. Aufsammeln und Aufbewahren der Gase. Wie bei allen analytischen Arbeiten, so bildet auch in der Gasanalyse die richtige Entnahme und Aufbewahrung der zu untersuchenden Proben eine der wichtigsten Arbeiten. Trotz der großen Beweglichkeit der Gasmoleküle sind strömende Gasmassen sehr oft ungleichmäßig zusammengesetzt. Dies gilt besonders dann, wenn chemische Prozesse gleichzeitig in Frage kommen. Es ist daher von der größten Bedeutung, an welcher Stelle die Gase entnommen werden. In Kanälen wählt man am zweckmäßigsten eine Stelle von möglichst geringem Querschnitt. Zur Untersuchung der abgehenden Gase von Feuerungen entnimmt man die Proben am besten an der Stelle, wo die sichtbare Flamme zu Ende ist, weil weiterhin, wegen der Porosität des Mauerwerkes, immer ganz erhebliche Quantitäten von Luft den Flammengasen beigemischt sind. Zu diesem Zwecke führt man an einer geeigneten Stelle ein eisernes Rohr ein, an welches mittels eines Gummischlauches ein ganz dünnes Bleirohr, wie solche für pneumatische Klingeln Anwendung finden, angesteckt wird. Bei Temperaturen unter 300° kann man auch das Bleirohr direkt nehmen. Ein solches Bleirohr bietet den großen Vorteil, daß es sehr wenig Rauminhalt hat und mit derselben Leichtigkeit, wie ein Gummischlauch, gehandhabt werden kann. Für sehr hohe Temperaturen muß man entweder Porzellanröhren oder gekühlte Eisenrohre anwenden. Bei sauren Gasen bedient man sich, wenn möglich, der Glasröhren.

Längere Gummirohre sind zu vermeiden, doch ist es durchaus unbedenklich, kurze Stücke Gummischlauch zur Verbindung zu benützen. Ebenso sind Behälter von Gummi durchaus zu verwerfen. Der vulkanisierte Gummi verhält sich den Gasen gegenüber wie eine Flüssigkeit, er absorbiert Gase und gibt dieselben je nach dem herrschenden Druck später wieder ab. So absorbierte z. B. ein 3 cm langes Gummistück von 4 bis 5 mm äußerem Durchmesser 0,2 ccm Kohlensäure und 0,9 ccm Stickoxydulgas und gab diese Gase nachträglich beim Liegen in atmosphärischer Luft wieder ab. Ein dünnwandiger Gummiballon von etwa 150 ccm Inhalt, der mit ganz sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt wurde, enthielt nach einer Stunde 1 Prozent Sauerstoff, nach 6½ Stunden 4½ Prozent Sauerstoff. Ein Ueberstreichen mit Kopallack macht Gummi viel undurchlässiger für Gase.

Ist der Ort, wo die Gase entnommen werden sollen, direkt zugänglich, wie es z. B. bei der Untersuchung von Grubengasen oft der Fall ist, und kommt es bei der Untersuchung nicht auf höchste Genauigkeit an, so kann man sich zum Aufsammeln irgendwelcher Glasflaschen bedienen, die man mit Wasser gefüllt hat und durch einfaches Ausgießen desselben an der fraglichen Stelle mit dem Gas füllt und dann mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens verschließt, in dessen Oeffnungen kurze Glasstäbe stecken. Will man dann später das Gas aus der Flasche entnehmen, so drückt man mittels Glasröhren, die mit Wasser gefüllt und an ihren Enden mit einem Gummischlauchstück und Glasstöpsel verschlossen sind, die Glasstäbe mit der Röhre durch den Gummistopfen so, daß man aus der einen Röhre das Gas entnehmen kann, während man durch die andere Röhre Wasser zur Verdrängung einfließen läßt. Ganz zweckmäßig sind auch zylindrische, aus Metall oder Glas bestehende Gefäße, die an beiden Seiten mit Hähnen verschlossen sind. Wird höchste Genauigkeit angestrebt und können die Gasproben erst nach längerer Zeit nach der Entnahme analysiert werden, so müssen die Gase unbedingt in Glasgefäßen aufgefangen werden, die man nach der Entnahme zuschmilzt.

Sehr zweckmäßig sind Glasgefäße von der aus Figur 1 ersichtlichen Form, die man im Laboratorium luftleer pumpt, zuschmilzt, und dann durch einfaches Aufbrechen mit dem fraglichen Gase füllt und hierauf zuschmilzt. Das Evakuieren geschieht am besten, indem man die Röhre senkrecht in eine Klemme einspannt, bei e einen längeren halbharten Gummischlauch mit einem mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäß überschiebt und bei c ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn ansetzt. Man erhitzt dann zunächst das ganze Gefäß mit der freien Flamme eines Bunsenbrenners, bis es so warm ist, daß alle an den Wänden hängende Feuchtigkeit verdampft, verdrängt dann mittels des Quecksilbers die Luft aus dem Gefäß, bis das Quecksilber in den Gummischlauch zu stehen kommt, schließt hierauf den Quetschhahn und senkt das Niveaugefäß so weit, bis das Quecksilber über a zu stehen kommt. Es löst sich dann die Gashaut, welche im Innern des Gefäßes haftet, von den Wandungen, so daß sie durch nochmaliges Heben des Niveaugefäßes leicht entfernt werden kann. Es wird dann wieder im Gefäß Luftleere hergestellt

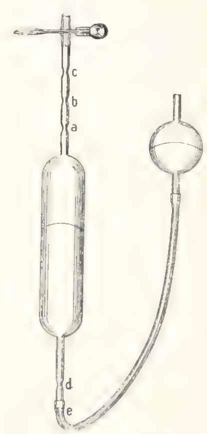


Fig. 1.

und dann bei c und d das Gefäß abgeschmolzen. Man erreicht so leicht ein sehr hohes Vakuum, wie es mit einer Quecksilberluftpumpe erst nach längerer Arbeit hergestellt werden kann. Sind die Abschmelzstellen genügend dünn ausgezogen, so kann man sie in der Flamme einer Kerze zuschmelzen.

Will man das Auspumpen umgehen, so gibt man der Röhre die nachstehende Form:



Fig. 2.

Um dieselben zu füllen, saugt man das zu untersuchende Gas hindurch und schmilzt bei a und b mit einer Stearinlichtflamme ab.

Zum Zweck der Versendung werden solche Röhren am sichersten in Kästen fest in Sägespäne gepackt, welche für jede Röhre ein besonderes Fach haben. Die Kästen selbst kommen in eine zweite größere Kiste in Heu.

In dem eben beschriebenen Falle wird die Röhre gefüllt durch Verdrängung der darin enthaltenen Luft. Es setzt dies natürlich voraus, daß größere Quantitäten Gas zur Verfügung stehen. Kann man nur wenig Gas erlangen, so müssen die Gefäße vorher mit Wasser oder Quecksilber gefüllt werden, welches man durch das aufzusaugende Gas verdrängt. Ist man imstande, die Gasproben in kurzer Zeit nach der Entnahme zu analysieren, so kann man sich auch kleiner Glasröhren bedienen, die an beiden Seiten durch Glashähne verschließbar sind, welche kapillare Rohransätze haben (Fig. 3). Solche Röhren verwendet

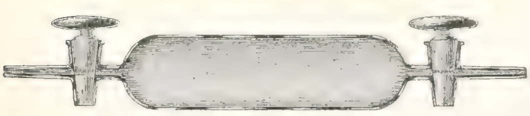


Fig. 3.

man z. B. zweckmäßig zur Untersuchung der Luft in Kohlengruben auf schlagende Wetter. Wasser ist nur verwendbar, wenn es vorher mit den fraglichen Gasen gesättigt wurde, was z. B. bei den Gasen, die gasreichen Quellen entströmen, immer an sich der Fall ist. Um aus solchen Wasserquellen, die dem Beobachter unmittelbar zugänglich sind, das Gas zu gewinnen, bedient man sich nach Bunsen des kleinen, in Figur 4 abgebildeten Apparates. „Derselbe besteht aus einem 40 bis 60 ccm fassenden Probierröhrchen c, das bei a zur Weite eines dünnen Strohhalmes vor der Glasbläserlampe ausgezogen ist und mittels eines gut schließenden Korkes oder eines Röhrenstückes von vulkanisiertem Kautschuk mit dem Trichter b luftdicht verbunden wird. Statt des Probierröhrchens läßt sich auch eine kleine langhalsige Arzneiflasche benutzen, die man vor der Glasbläserlampe in der Mitte des Halses mit einer ähnlichen strohhalmdicken Verengung versehen hat. Man füllt den Apparat zunächst mit dem Wasser der Quelle an. Da dies nicht ohne Luftzutritt geschehen kann, wodurch die Zusammensetzung des im eingefüllten Quellwasser diffundierten Gases geändert werden würde, so taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter den Quellenspiegel ein und saugt vermittels einer bis auf den Boden des Probierröhrchens reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange aus, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Läßt man dann das Quellengas durch den Trichter in das so gefüllte Probierröhrchen aufsteigen, so ist man vor jeder Verunreinigung desselben gesichert. Werden die aufsteigenden Blasen in dem Trichterhalse oder unter der Verengerung a zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen.

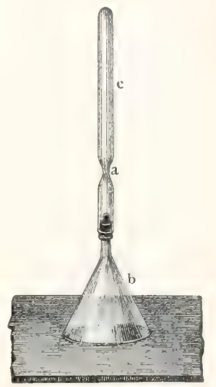


Fig. 4.

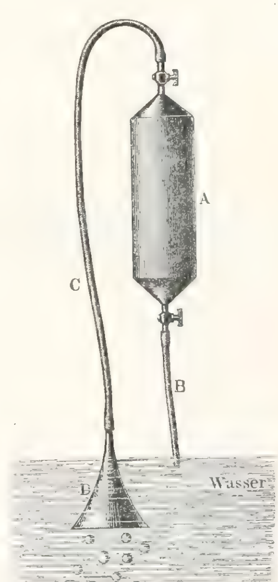


Fig. 5.

Nachdem der Apparat in einer kleinen Schale aus der Quelle entfernt ist, schmilzt man das Röhrchen bei a ab, was ohne Schwierigkeit mit der Lötrohrflamme geschehen

kann, mittels deren man zugleich die Feuchtigkeit an der abzuschmelzenden Stelle durch Erwärmen vorher entfernt."

W. Ramsay und M. W. Travers haben die Gase aus Mineralwässern, um große Quantitäten aufzufangen, mit der aus Figur 5 ersichtlichen Einrichtung entnommen. Zu diesem Zwecke wurde die aus Blech hergestellte Trommel A mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und dann durch den Trichter D die aus dem Wasser aufsteigenden Gasblasen gesammelt.

Haben die zu entnehmenden Gase geringeren Druck, als der herrschende Atmosphärendruck ist, so muß man sie mittels eines Aspirators ansaugen. Dies kann in einfachster Weise mittels zweier gleich großer Umstellflaschen geschehen, die gleiche Halsweite haben.

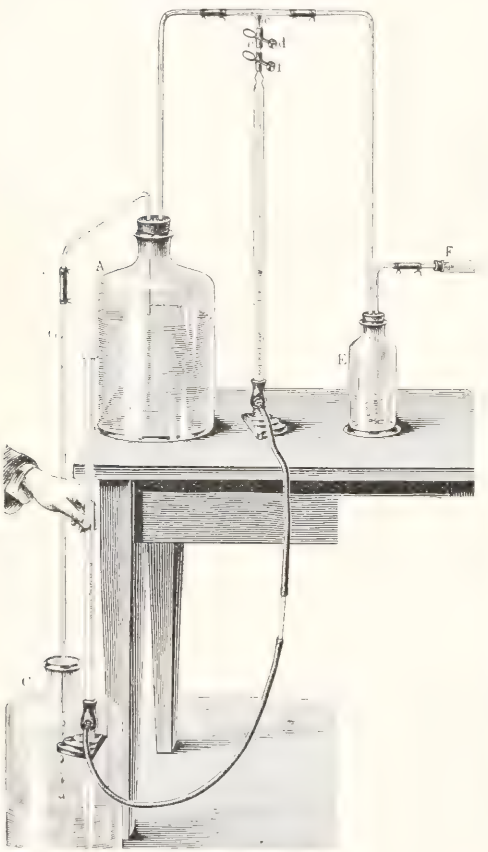


Fig. 6.

Figur 6 zeigt eine Anordnung, wie man sie wählt, wenn man gleichzeitig mit einer Glasbürette (siehe S. 357) Proben absaugen will. Das Wasser läuft aus der Flasche A durch den Heber G nach der Flasche C und saugt dadurch das Gas aus der Röhre F an. Ist alles Wasser aus A abgelaufen, so setzt man die nun gefüllte Flasche C an die Stelle von A und wiederholt die Operation, so lange man das Gas abzusaugen beabsichtigt.

Sehr handlich sind auch kleine Gummipumpen, wie man solche in jedem Gummigeschäfte zu kaufen bekommt.

Zum Aufbewahren größerer Quantitäten von Gasen kann man sich sehr zweckmäßig eines Gasometers bedienen, dessen Einrichtung Figur 7 wiedergibt; sie hat den Vorteil, daß nur sehr wenig Flüssigkeit zur Absperrung verwendet werden muß.

2. Messung der Gase. 2a) Allgemeines. Es liegt in der Natur der Gase, daß man im allgemeinen deren Quantität besser durch Messung des Volumens, als durch Bestimmung des Gewichtes ermittelt. Eine der wichtigsten Arbeiten bei Gasanalysen ist daher die Messung der Gase.

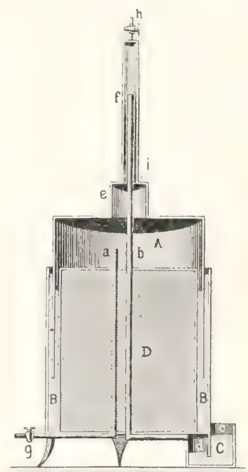


Fig. 7.

Das Volum der Gase wird beeinflußt durch Druck, Temperatur und Tension etwa vorhandener Flüssigkeiten.

Nach dem Boyleschen Gesetze sind die Dichtigkeit und der Druck eines Gases einander proportional.

Nach dem Gay-Lussacschen Gesetze dehnen sich die Gase gleich stark aus, und zwar um $^1/_{273}$ ihres auf 0° bezogenen Volumens für jeden Temperaturgrad.

Die Tension der Sperrflüssigkeiten oder Absorptionsmittel bewirkt eine Vergrößerung des Volumens, dieselbe ist abhängig von der Temperatur, aber unabhängig vom Druck und je nach der chemischen Natur der fraglichen Flüssigkeit verschieden.

Direkt miteinander vergleichbar sind nur Volume, die auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reduziert sind, unter Berücksichtigung der Tension der Flüssigkeiten.

Vergleichende Gasmessungen können ausgeführt werden, entweder:

1. bei wechselndem Volumen, wechselndem Druck und wechselnder Temperatur;
2. bei wechselndem Volumen, konstantem Druck und konstanter Temperatur;
3. bei konstantem Volumen, konstan-

ter Temperatur und wechselndem Druck;
4. bei wechselndem Volumen, konstantem Druck und wechselnder Temperatur.

Im ersten Falle müssen die gefundenen Gasvolume durch Rechnung auf gleichen Druck und Temperatur reduziert werden.

In den Fällen 2 und 3 können die gefundenen Werte direkt verglichen werden, da ja Dichtigkeit und Druck einander proportional sind.

2 b) Die Meßapparate. Höchste Genauigkeit kann nur erlangt werden beim Arbeiten mit Quecksilber als Absperrungsmittel. Die Anwendung von Apparaten ohne irgendwelche Schliffe oder Gummiverbindungen bietet den Vorteil, daß die unbedingte Garantie für vollständige Dichtheit stets gegeben ist.

α) Die Bunsensche Methode.

Die erwähnten Bedingungen sind erfüllt bei der von Bunsen ausgearbeiteten eudiometrischen Methode. Die Volumenmessungen geschehen danach in Eudiometern (Fig. 8) und Absorptionsröhren, die mit



Fig. 8.

einer feinen aufgeätzten Millimeterteilung versehen sind. Zum Durchschlagen des elektrischen Funkens sind in diejenigen Röhren, welche zur Verbrennungsanalyse dienen sollen, zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche an der inneren Glaswölbung des Eudiometerkopfes hinlaufen und an ihren Enden 1 bis 2 Millimeter voneinander abstehen.

Die Röhren werden vor dem Gebrauch durch Ausmessen mit Quecksilber sorgfältig kalibriert.

Die Röhren werden mit Quecksilber gefüllt und in eine mit zwei Wänden aus Spiegelglas versehene hölzerne Quecksilberwanne umgekehrt aufgestellt. Das Arbeiten muß an einem Orte geschehen, der möglichst vor dem atmosphärischen Temperaturwechsel geschützt ist und dabei hell genug ist, um genaue kathetometrische Ablesungen zu gestatten. Alle Ablesungen an der Skala erfolgen mit dem Fernrohr. Die zu untersuchenden Gase werden von unten durch das Quecksilber in das Eudiometer gefüllt und es werden vor und nach den Absorptionen und Verbrennungen die Volume gemessen. Die abgelesenen Volume müssen entsprechend den wechselnden Temperaturen und Barometerständen, unter Berücksichtigung der das Eudiometer abschließenden Quecksilbersäule und der Tension des Wasserdampfes, umgerechnet werden. Die Absorptionsmittel werden entweder mittels langer Platindrähte in Form von daran angegossenen Kugeln in die Absorptionsröhren gebracht, oder als Flüssigkeiten eingeführt. Im allgemeinen werden die Gase in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande gemessen; wendet man Flüssigkeiten an, so muß deren Tension mit in Rechnung gezogen werden.

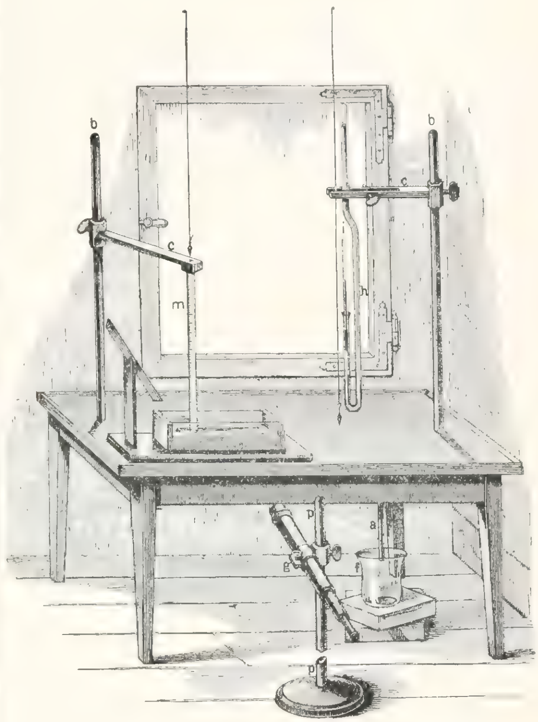


Fig. 9.

Brennbare Gase werden mit Sauerstoff oder Wasserstoff gemischt und durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht; im Falle die brennbaren Gemische nicht explosionsfähig sind, wird dies durch Zumischen von Knallgas erreicht. Mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt, gibt die Bunsensche Methode ausgezeichnete Resultate, sie erfordert aber sehr viel Zeit und nicht unerhebliches Geschick. Es ist dies der Grund, warum mannigfache Meßapparate vorgeschlagen worden sind, die ein rascheres Arbeiten gestatten.

In allen den Fällen, wo es in der Natur der Sache liegt, daß höchste Genauigkeit ganz unangebracht ist, wie z. B. bei der Untersuchung von Flammgasen zum Zweck der Kontrolle von Feuerungen usw., verwendet man als Sperrflüssigkeit an Stelle von Quecksilber Wasser. Will man eine etwas größere Genauigkeit erreichen, so muß man das Wasser mit dem zu untersuchenden Gase absättigen. Die folgenden Meßapparate haben mannigfache Anwendung gefunden.

β) Der Clemens Winklersche Apparat. Der Apparat besteht aus zwei kommunizierenden Röhren A und B. Das Rohr A faßt etwa 100 ccm und ist graduiert, so daß man noch Zehntelkubikzentimeter ablesen kann. Die Röhren werden von einem passenden Eisengestell getragen, das so eingerichtet ist, daß man dieselben um eine Achse hin und her neigen kann. Der Hahn b ist ein gewöhnlicher Durchgangshahn, während a eine Doppelbohrung besitzt, so daß man A mit B oder durch den Hahn mit irgendwelchen Apparaten in Verbindung bringen kann. Will man den Apparat benützen, so leitet man das zu untersuchende Gas durch die Hähne a und b durch die Röhre A hindurch. Wenn man annehmen kann, daß die Luft aus der Röhre verdrängt ist, schließt man die Hähne und füllt das Rohr B mit dem fraglichen Reagens, welches man zur Absorption des zu bestimmenden Gasbestandteiles benutzen will. Etwaige Luftblasen werden durch den Zweiweghahn ausgelassen; man dreht dann den Hahn a so, daß die Röhren A und B verbunden sind, wodurch das Reagens in die Meßröhre eintritt, und bringt durch abwechselndes Neigen und Geradestellen das Gas zur Absorption. Zum Zweck der Ablesung läßt man aus dem Hahn c soviel Reagens aus oder gießt in B Wasser zu, bis die Flüssigkeit in den Röhren A und B gleich hoch steht.

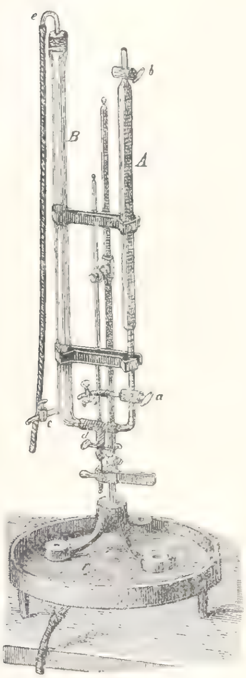


Fig. 10.

γ) Die Bunte sche Gasbürette. Dieselbe besteht aus einem graduierten Rohr A, welches unten durch einen gewöhnlichen Hahn mit kapillarem Rohransatz, oben durch einen Dreiweghahn geschlossen ist, welcher einen Trichteransatz besitzt. Das Rohr wird mit Gas gefüllt und zu den Absorptionen durch den Trichteransatz Reagens eingeführt. Eine tubulierte Flasche, die durch einen langen Gummischlauch mit der Bürette verbunden wird, gestattet, das Gas zu den Messungen unter Atmosphärendruck zu bringen. Die Reagenzien werden

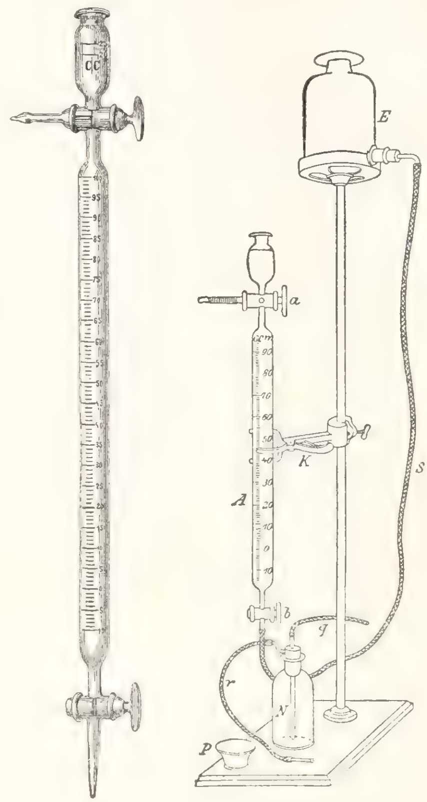


Fig. 11.

vor der Ablesung durch Verdünnungen mit Wasser, welche man in den Trichteransatz gießt, entfernt.

δ) Der Orsat sche Apparat.

Bei dem Orsat schen Apparat Figur 12 ist eine in einen Transportkasten fest eingesetzte Gasbürette A mit einer Anzahl von Absorptionsapparaten durch Glasröhren mit Hähnen fest verbunden. Durch Heben und Senken einer tubulierten Flasche B kann man das zu untersuchende Gas in die Bürette einsaugen und durch entsprechendes Oeffnen und Schließen der Hähne mit den Absorptionsmitteln in Berührung bringen. Der Apparat hat den großen Vorteil, daß er sehr leicht transportiert werden kann. In den Absorptionsapparaten C ist das eine Gefäß mit Glasröhren gefüllt, um die Absorptionsmittel bei dem Gebrauch auf eine große Oberfläche zu verteilen.

Lunge hat einen Orsat schen Apparat angegeben, der noch ein viertes Absorptionsgefäß enthält, das mit Wasser gefüllt ist

und in Verbindung mit einer mit Platinasbest gefüllten Kapillare d ist, welches gestattet, fraktionierte Verbrennungen von Wasserstoff auszuführen.

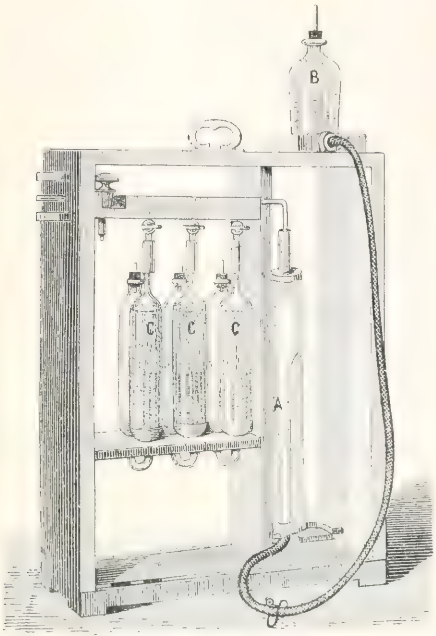


Fig. 12.

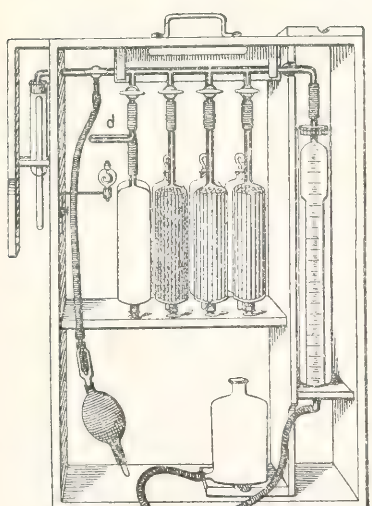


Fig. 13.

Von den verschiedensten Seiten hat man versucht, den Orsatschen Apparat durch andere Anordnung der Hähne und der Absorptionsgefäße zu verbessern.

Zum Zweck der Rauchgasanalyse hat er eine sehr weite Verbreitung gefunden. Da der Apparat zu zerbrechlich sein würde, wenn die verschiedenen Teile desselben miteinander verschmolzen wären, so hat der Apparat eine größere Zahl von Gummiverbindungen. Die Zuverlässigkeit der Analysen hängt davon ab, daß die sämtlichen Hähne und Gummiverbindungen in Ordnung sind, was nicht ganz leicht ist, da durch Zufall herübergerissenes Reagens den Apparat außer Ordnung bringt.

ε) Die Hempelsche Gasbürette.

Sie besteht aus zwei Glasröhren (Figur 14),

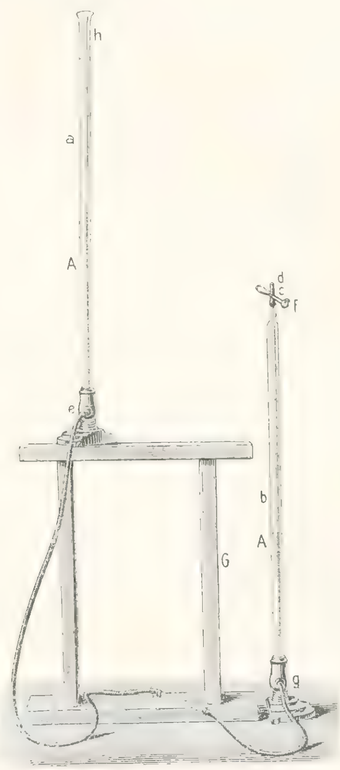


Fig. 14.

von denen die eine graduiert ist, die durch einen Gummischlauch miteinander verbunden sind. Zwecks bequemer Reinigung ist der Gummischlauch in der Mitte geteilt; ein zwischengestecktes kurzes Glasrohr gestattet, an dieser Stelle die beiden Röhren schnell voneinander zu trennen.

Das Meßrohr läuft in ein Kapillarstück aus und ist durch Gummischlauch mit Quetschhahn geschlossen. Zum Zweck der Analyse verbindet man die Bürette mit dem Raum, der das zu untersuchende Gas enthält, und saugt durch Senken der Niveauröhre a das Gas in die Bürette ein. Hält man dann die Niveauröhre so neben die Meßröhre, daß die Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren in derselben Ebene sind, so kann man das Volum des Gases ablesen. Man kann

in der Bürette selbst Absorptionen vornehmen, indem man durch Senken der Niveauröhre das eingeschlossene Gas soweit ausdehnt, bis es anfängt in den Gummischlauch zu treten. Klemmt man dann mit der inneren Hand und dem kleinen Finger den Schlauch bei e ab und gießt alle Flüssigkeit aus der Röhre a, so kann man durch Eingießen des Reagenses in die Niveauröhre und nachträgliches Heben derselben dieses in die Meßröhre bringen und durch Schütteln derselben die Absorption bewirken. Eine zweite Ablesung ergibt dann durch die Differenz das Volum des zu bestimmenden Gases.

Hempel hat als abgeänderte Winklersche Gasbürette ein Instrument bezeichnet, dessen Einrichtung Figur 15 zeigt. Dieselbe gestattet stark in Wasser lösliche Gase in das trockene Meßrohr b durch Verdrängung einzuführen und trocken zu messen.

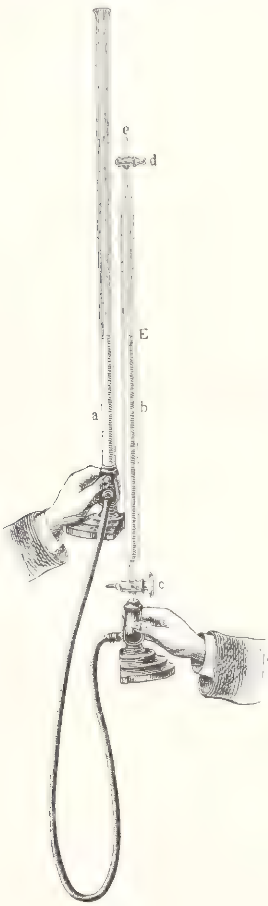


Fig. 15.

Die Genauigkeit, die bei der Absorption in den Büretten erreicht werden kann, ist jedoch wegen der Löslichkeit der Gase in Wasser keine sehr große, die Anwendbarkeit derselben nur eine beschränkte, da nur solche Absorptionsmittel gebraucht werden können, die Gummi nicht stark angreifen; ferner muß der Apparat nach jeder Analyse gereinigt, das Absorptionsmittel häufig erneuert werden. Alle diese Nachteile fallen weg, wenn man die Absorption in Gaspipetten vornimmt. Die Hempelschen Absorptionspipetten sind entstanden aus Ettlings Gaspipette, die von Doyère zuerst zu Gasabsorptionen benutzt worden ist, sie dienen zur Aufnahme solcher Absorptionsmittel, welche, wie rauchende Schwefelsäure, Brom, rauchende Salpetersäure usw., Gummi stark angreifen. Die Pipette besteht aus zwei großen Kugeln a und b, Figur 16, welche durch die Röhre d mit einander kommunizieren und dem doppelt gebogenen, $\frac{1}{2}$ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glasrohre c. Figur 17 gibt eine andere Ausführungsform, welche gestattet feste und flüssige Absorptionsmittel anzuwenden.

Figur 18 gibt die Möglichkeit Reagenzien, die sich durch die Luft oxydieren, unter einem sauerstofffreien Gase aufzuheben.

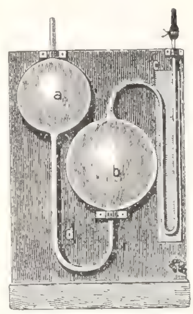
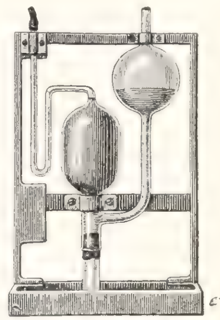


Fig. 16.


Fig. 17.

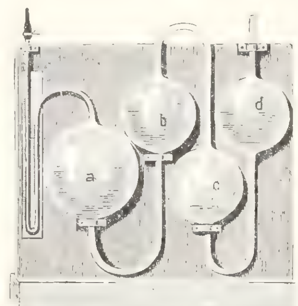


Fig. 18.

Die Kugeln a und b enthalten das Reagens, c und d sind mit Wasser gefüllt, zwischen Reagens und dem Absperrungswasser befindet sich ein sauerstofffreies Gas.

Bei der Analyse verbindet man die Gasbürette mit den Gaspipetten durch ein dazwischen gestecktes Stück Kapillarrohr F (Fig. 19). Die Pipetten kommen auf ein Holzbänkchen G zu stehen. Man mißt das Gas in der Bürette und treibt dann nach Oeffnen des Quetschhahnes das Gas in die Pipette. Ist Flüssigkeit in das Glasrohr c getreten, so kann man die Pipette von der Bürette trennen, das Gas ist dann beiderseitig durch Flüssigkeit abgeschlossen, so daß man ohne einen Verlust befürchten zu müssen, die Pipette heftig schütteln kann, wodurch eine sehr schnelle Absorption erreicht wird.

Für jedes Absorptionsmittel wird eine

besondere Pipette verwendet. Man kann auf diese Weise mit demselben Reagens eine sehr große Anzahl von Analysen machen.

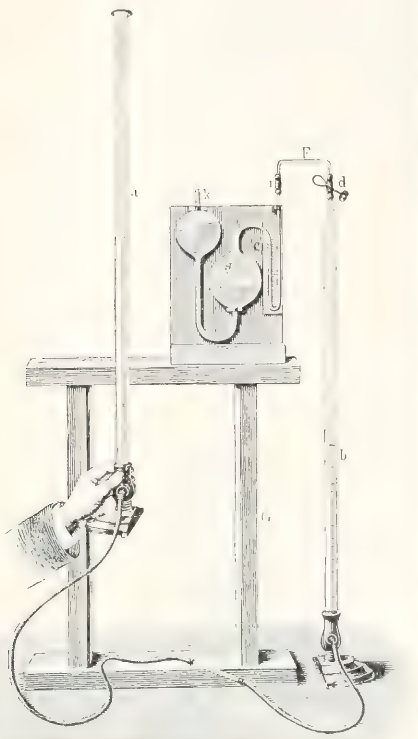


Fig. 19.

3. Apparate zur exakten Gasanalyse mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit. 3a) Allgemeines. Wegen der Löslichkeit der Gase in Wasser und den Reagenzien ist selbst unter Anwendung von mit den fraglichen Gasen gesättigten Sperrflüssigkeiten keine sehr weitgehende Genauigkeit zu erreichen. Will man möglichst genaue Resultate erhalten, so muß man, wie schon oben erwähnt wurde, sich unbedingt mit Quecksilber gefüllter Apparate bedienen.

Während noch vor einem Jahrzehnt nur einige wenige Glasbläsereien zuverlässig dicht schließende Glashähne herzustellen vermochten, hat inzwischen die Fabrikation von Glasapparaten einen solchen Fortschritt gemacht, daß man heute leicht gut schließende Instrumente erhalten kann.

Vollständige Garantie dafür, daß keine Undichtigkeiten da sein können, geben natürlich nur durchaus verschmolzene Apparate, die keinerlei Schliffe oder Gummiverbindungen erhalten.

3b) Einzelne Apparate. Apparate mit Gummiverbindungen und Schliffen nach Hempel. Gasbüretten mit Temperatur- und Barometerkorrektion. Pettersson[1]) hat zuerst gezeigt, daß man vermittels einer Röhre, welche ein abgeschlossenes Gasvolumen enthält, mit Leichtigkeit die Fehler kompensieren kann, welche die Druck- und Temperaturschwankungen der Atmosphäre mit sich bringen. Mit Quecksilber gefüllte Büretten gestatten, unter Anwendung eines derartigen Rohres, außerordentliche Genauigkeit bei den Analysen zu erreichen, die der mit dem später beschriebenen Apparate zur exakten Gasanalyse nicht nachsteht, so lange die Hähne und Gummiverbindungen völlig dicht sind. Je nach der Größe der Gas-

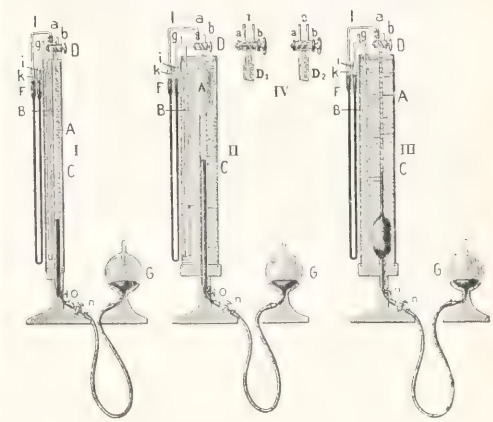


Fig. 20.

quantitäten, die gemessen werden sollen, bedient man sich drei verschiedener Formen von Gasbüretten mit Temperatur- und Barometerkorrektion, die in Figur 20 I, II, III dargestellt sind.

Figur 20 I zeigt eine Bürette zur Messung von Gasquantitäten, deren Volum zwischen 0,5 bis 100 cm² schwankt. Figur 20 II gibt die Einrichtung, die man zweckmäßigerweise benutzt, wenn das Gasvolumen etwa 150 cm² beträgt. In Figur 20 III ist ein Instrument dargestellt, das speziell für die Untersuchung der von Bakterien entwickelten Gase konstruiert worden ist, wo Gasquantitäten von etwa 10 cm² untersucht werden sollen.

Die Instrumente bestehen aus den graduierten Meßröhren A, den Korrektionsröhren B, den Manometerröhren F und den Niveaukugeln G. Die Meßröhren und Niveaukugeln werden von passenden eisernen Füßen getragen. Meßröhren und Korrektionsrohre stecken in einem Glaszylinder C von passender Weite, der mit Wasser gefüllt ist, um dadurch die Garantie zu geben, daß sie jederzeit ganz gleiche Temperatur haben. Die Meßröhren sind durch Greiner-Friedrichsche doppelt gebohrte Glashähne ge-

[1]) Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie 1886, S. 467.

schlossen, deren Konstruktion aus Figur 20 IV ersichtlich ist.

Die Korrektionsrohre B bilden mit den Manometerröhren F ein Stück. Es sind einfache Glasröhren, die in der aus den Zeichnungen ersichtlichen Weise aneinander gesetzt sind. g ist eine Ansatzkapillare. Die Manometerröhren sind U-förmige Glasröhren, welche sich bei k und i etwas erweitern. An diesen Erweiterungen befinden sich in gleicher Höhe angebrachte Marken. Mittels der Kapillare l sind sie durch Gummistücke mit den Meßröhren verbunden. Der Grund, warum das Manometer so lang gemacht ist, liegt in dem Umstande, daß es anderenfalls sehr leicht vorkommt, daß man bei unvorsichtiger Handhabung des Apparates das Quecksilber aus dem Manometerrohr in die Bürette oder das Korrektionsrohr treibt. Durch die angegebene Einrichtung ist dies unmöglich gemacht, da, ehe dies geschehen kann, Druckdifferenzen von mehr als einer halben Atmosphäre eintreten müssen. Dadurch, daß das Manometerrohr ganz aus Glas ist, hat man den Vorzug, daß das Quecksilber nicht durch aus dem Gummi stammenden Schmutz verunreinigt werden kann. Ist die Bürette verunreinigt worden, so nimmt man das Manometerrohr einfach ab und kann dann das übrige Instrument reinigen, ohne daß an dem im Korrektionsrohre abgeschlossenen Gasvolumen etwas passieren kann.

Schließt man in dem Manometerrohr so viel Gas ein, daß es bei einem Druck von 760 mm und einer Temperatur von 0° gerade das Gasrohr bis zur Marke ausfüllen würde, so geben die Ablesungen in der Bürette dann stets die auf 760 mm und 0° reduzierten Gasvolume.

Zum Zweck der Analyse werden diese Büretten durch Kapillaren mit Gaspipetten verbunden, deren Konstruktion Figur 21 gibt.

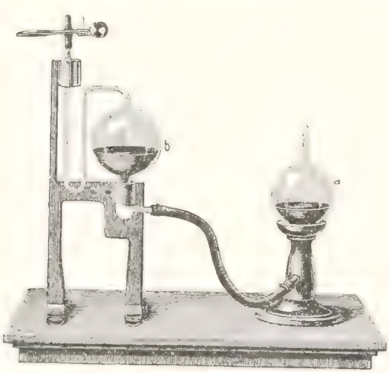


Fig. 21.

Regnault und Reiset haben einen Apparat konstruiert, welcher ein schnelles Arbeiten über Quecksilber gestattet. Auf einem starken eisernen Stativ sind passende Glasröhren, die mit Metallhähnen verbunden sind, montiert, leider ist der Apparat ziemlich kompliziert.

Bei einem von Doyère erfundenen Apparat dient ein Eudiometer, welches in einer passend geformten Quecksilberwanne aufgestellt ist, als Meßrohr; die Absorptionen finden in Gaspipetten statt.

Aus diesem Apparat ist der Hempelsche Apparat für exakte Gasanalysen hervorgegangen.

Figur 22 zeigt die Einrichtung des Apparates:

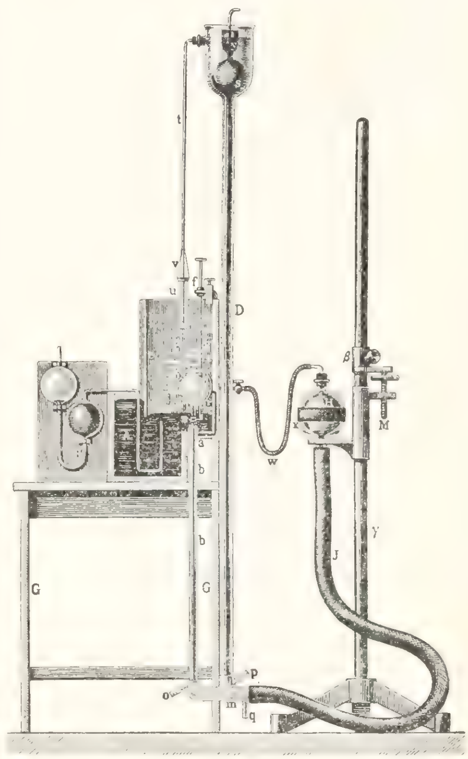


Fig. 22.

Die Messungen geschehen bei konstantem Volum, konstanter Temperatur und wechselndem Druck. Die Gasvolume sind unter diesen Verhältnissen dem Drucke proportional. Zur Messung werden die Gase in die Meßkugel C gebracht. Die Absorptionen erfolgen in der Gaspipette B. Die Meßkugel kann unter Quecksilber gasdicht mit einer passenden Klemmvorrichtung mit dem Barometerrohre D verbunden werden. Mittels des beweglichen Niveaus H kann das Gas so weit ausgedehnt oder zusammengedrückt werden, daß es die Meßkugel bis an eine bei r vorhandene Marke ausfüllt. Die Genauigkeit der Ablesung entspricht etwa 0,02 Prozent.

4. Die Verbrennung der Gase. 4a) Allgemeines. Da man nicht für alle Gase Absorptionsmittel besitzt, so ist die Verbrennung eine sehr wichtige Operation.

Die Erhitzung des Gases bis auf die Verbrennungstemperatur erfolgt entweder von innen durch einen elektrischen Funken, der ganze Vorgang spielt sich dann in einem Augenblicke als Explosionserscheinung ab, oder vermittels einer elektrisch erhitzten Platinspirale, welche im Innern der Gasmasse zum Glühen gebracht wird.

Man kann das Gas aber auch von außen erhitzen, indem man es durch eine von einer Flamme zum Glühen gebrachte Platin- oder Glasröhre leitet.

Die Verbrennung gestattet, die Elementarbestandteile eines einzigen brennbaren Gases von unbekannter Zusammensetzung ihrer Natur, ihrem Volumen und ihrer Verdichtung nach zu bestimmen.

Durch das Experiment läßt sich ermitteln: 1. die Gesamtkonzentration, welche die Gase bei ihrer Verbrennung ergeben; 2. das bei der Verbrennung gebildete Wasser; 3. die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure; 4. der zur Verbrennung verbrauchte Sauerstoff; 5. der nach der Verbrennung bleibende Stickstoff.

Da sich aus den so experimentell gewonnenen Zahlen und den bekannten Verbrennungsverhältnissen der Gase fünf Bedingungsgleichungen aufstellen lassen, so kann man dieselben mittels einer einzigen Verbrennung in einem Gemisch, welches fünf verschiedene Gase enthält, welche qualitativ bekannt sind, ihrer Quantität nach bestimmen.

Da man jedoch für die meisten Gase Absorptionsmittel kennt, welche eine scharfe Trennung gestatten, so wird die Verbrennung gewöhnlich nur angewendet zur Trennung des Stickstoffs von Wasserstoff, Sumpfgas und den höheren Gliedern der Sumpfgasreihe.

Von besonderer Bedeutung ist die von Bunsen gefundene Tatsache, daß Stickstoff und Sauerstoff bei sehr heftigen Explosionen sich direkt zu Stickoxyd und Salpetersäure verbinden.

Bunsen sucht die Ungenauigkeiten, welche viele der älteren, auf gasometrischem Wege gewonnenen Resultate darbieten, zu vermeiden, indem er bei seinen Versuchen auf 100 Volumen nicht brennbares Gas nie mehr als 26 bis 64 Volumen brennbares Gas verwendet.

Hat man größere Quantitäten von Gasen zur Verfügung, so kann man dieselben dadurch zur Verbrennung bringen, daß man sie, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, über glühendes Kupferoxyd leitet und die gebildete Kohlensäure und das Wasser gewichtsanalytisch bestimmt.

Weit einfacher führt man die Verbrennung vermittels eines der im nachfolgenden beschriebenen Apparate aus.

4b) Einzelne Apparate. *α*) Die Explosionspipette für technische Gasanalyse (Fig. 23).

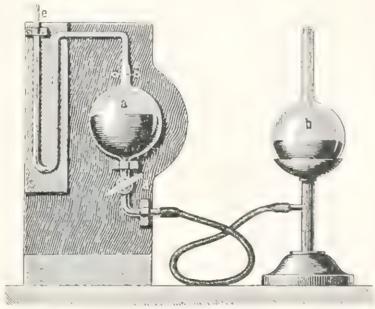


Fig. 23.

Sie besteht aus der dickwandigen Explosionskugel a und der Niveaukugel b, welche durch einen starken Gummischlauch miteinander verbunden sind. Die Explosionskugel hat bei c zwei dünne Platindrähte, welche etwa 2 mm voneinander abstehen, eingeschmolzen, bei d befindet sich ein Glashahn, der obere Teil der Explosionskugel geht in die Kapillare e über, deren Ende durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit Quetschhahn geschlossen ist. Während man im allgemeinen für die technische Gasanalyse die Pipetten und Büretten mit wässerigen Flüssigkeiten füllt, verwendet man für die Explosionspipette Quecksilber. Unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit während der Explosion wird es nämlich möglich, nachträglich die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure zu bestimmen. Explodiert man über Wasser, so ist eine spätere Messung der erzeugten Kohlensäure nicht statthaft. Der Druck in der Pipette ist nämlich während der Explosion so bedeutend, daß sehr beträchtliche Mengen von Kohlensäure absorbiert werden, wenn man Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet. Explodiert man über Quecksilber, so erhält man sehr befriedigende Resultate, auch wenn man nachträglich die Kohlensäure in einer Bürette, die mit Wasser gefüllt ist, mißt.

β) Die Verbrennung mit elektrisch glühender Platinspirale. Coquillion hat zuerst, zum Zwecke der Untersuchung von schlagenden Wettern, vorgeschlagen, eine glühende Platinspirale zur Verbrennung der Gase zu verwenden. Cl. Winkler hat dem Apparate eine wesentlich vollkommenere Form gegeben, indem er dazu eine Hempelsche Gaspipette für feste und flüssige Absorptionsmittel verwendete. Unter Beibehaltung der Winklerschen Anordnung, soweit sie die Verbrennungseinrichtung anbetrifft, hat L. M. Dennis den Apparat

weiter verbessert, indem er ihn zum Gebrauch für Quecksilber einrichtete, entsprechend der im vorhergehenden beschriebenen Quecksilberpipetten.

Figur 24 zeigt die Einrichtung.

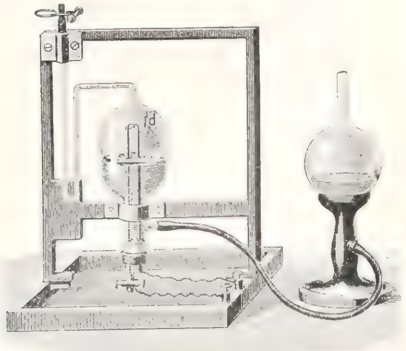


Fig. 24.

In den Hals der Pipette ist mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens die Verbrennungseinrichtung eingesetzt.

Dieselbe besteht aus zwei starken Eisendrähten, zwischen denen eine Platinspirale d befestigt ist. Ueber den einen Draht ist eine Glasröhre geschoben. Die Eisendrähte sind in Verbindung mit Polklemmen, um sie an eine Elektrizitätsquelle anschließen zu können.

Nach Winkler wird die Spirale hergestellt, indem man Platindraht von 0,35 mm Stärke in etwa sechs Windungen über eine Stahlnadel von 1,3 mm Stärke wickelt. Die Spirale soll 2 bis 2,5 cm von der oberen Wölbung entfernt sein.

Während Winkler das zu verbrennende Gas mit Luft mischt und dann aus einer Bürette langsam in den Verbrennungsapparat an die glühende Platinspirale treten läßt, verfährt Dennis in der Weise, daß er zunächst die Gesamtmenge des zu verbrennenden Gases in die Pipette bringt, hierauf ein Sauerstoffvolumen, welches mehr als hinreichend für die Verbrennung ist, in die Bürette hineinsaugt und sein Volumen notiert. Alsdann wird die Bürette in der gewöhnlichen Weise durch eine gebogene Kapillarröhre mit der Pipette verbunden, die Platinspirale zum Rotglühen gebracht und dann, während die Spirale glüht, der Sauerstoff langsam in die Verbrennungspipette übergeführt. Man erreicht so den Vorteil, daß im Anfange, wo die Verbrennung zu heftig werden könnte, immer ein Ueberschuß von brennbarem Gase da ist, so daß einerseits niemals Explosion eintritt, andererseits auch kein Stickstoff verbrennen kann, da die Verbrennung im Anfange bei Mangel an Sauerstoff stattfindet und gegen Ende, wo die Verbrennung vollständig wird, so hohe Temperaturen, wie sie zur Verbrennung von Stickstoff nötig sind, überhaupt nicht mehr erreicht werden.

γ) Die Verbrennung mit der Platinkapillare. Während die beiden im vorhergehenden beschriebenen Methoden die Anwendung eines mehr oder weniger starken elektrischen Stromes notwendig machen, kann die Verbrennung mit der Platinkapillare mittels irgendeiner beliebigen Flamme ausgeführt werden, vorausgesetzt, daß dieselbe nur so viel Wärme entwickelt, als nötig ist, um die Kapillare zum Glühen zu bringen. Obgleich schon Orsat den Gedanken ausgesprochen hat, daß es vermittels eines erhitzten kapillaren Platinrohres möglich sein müsse, schlagende Wetter zu verbrennen, rührt doch die Durchführung der Sache von H. Drehschmidt her. Das von H. Drehschmidt angewendete Kapillarrohr besteht aus einem 200 mm langen, 2 mm dicken, im Innern 0,7 mm weiten Platinrohre, an welches Schlauchstücke von Messing angelötet sind. Der Hohlraum der Kapillare wird, um Explosionen zu verhüten, seiner ganzen Länge nach durch Einschieben von drei bis vier dünnen Platindrähten ausgefüllt.

Cl. Winkler hat die Verbrennungskapillare wesentlich verbessert, indem er sie an den Enden mit kleinen Wasserkühlern versehen hat; dadurch wird es möglich, mit einem nur 100 mm langen Platinrohre auszukommen.

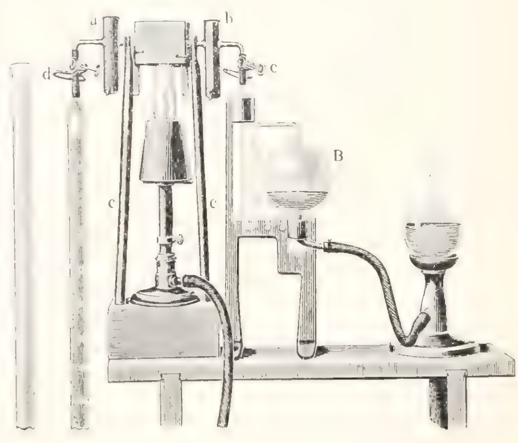


Fig. 25.

Figur 25 zeigt die Einrichtung. Eine 100 mm lange Platinröhre, die nach den Angaben von Drehschmidt hergestellt ist, befindet sich zwischen den beiden Kühlröhren a und b. Die Kühlröhren sind unten geschlossene, etwa 15 mm weite und zirka 80 mm lange, oben offene Messingröhren. Das Platinrohr ist in 3½ mm weite,

knieförmig gebogene Kupferrohre eingelötet. Die so entstandene Metallkapillare ist so in die Kühlrohre eingesetzt, daß die Lötstelle zwischen dem Platin und den Kupferröhren innerhalb der Kühler liegt. Der ganze Apparat wird durch zwei starke Eisendrähte getragen, die oben gabelförmig gespalten sind. Um die Hitze der Flamme möglichst von den Kühlröhren abzuhalten, ist über das Platinrohr ein aus Asbestpappe zusammengebogenes Kästchen gehängt, welches oben eine Oeffnung zum Durchgange der Flammengase hat. Eine Fortpflanzung der Verbrennung in die das brennbare Gemisch enthaltende Bürette oder Pipette wird durch zwei in die knieförmigen Kupferröhren gesteckte Platindrähte unmöglich gemacht. Wählt man hierzu nur kurze Platindrahtstücke, welche die Kupferröhren beinahe vollständig ausfüllen, so kann man selbst sehr stark explosible Gasmischungen verbrennen, ohne daß die Verbrennung sich explosionsartig weiter fortpflanzt. Die Messingröhren werden bei Ausführung der Versuche mit Wasser gefüllt. Wenn auch eine Ausfüllung der Platinröhre mit Platindrähten wegen der Explosionsgefahr nicht nötig ist, da die Kühlung bei der beschriebenen Einrichtung eine so starke ist, daß alle Gasgemische unter ihre Entzündungstemperatur kommen, so ist es trotzdem zweckmäßig, auch das Platinrohr mit Platindrähten auszufüllen, weil dadurch dessen Rauminhalt möglichst beschränkt wird.

Um ein Gas zu verbrennen, führt man es zweckmäßig zunächst in die Quecksilberpipette B, welche hierauf mit einem Quetschhahn abgeschlossen wird. Alsdann mißt man in der Bürette eine so große Quantität Luft oder Sauerstoff ab, als nötig ist, um die brennbaren Bestandteile des zu untersuchenden Gases mit Sicherheit zu verbrennen. Schließlich bringt man die Verbrennungskapillare zwischen Bürette und Pipette und erhitzt dieselbe mittels einer Flamme zum lebhaften Glühen. Treibt man dann durch passendes Heben und Senken der Niveaugefäße die Gase durch die Kapillare, so kommen dieselben zur vollständigen Verbrennung.

Die Platinkapillare hat den Vorteil, daß auch in ihr niemals Verbrennung von Stickstoff eintritt, da die Gase durch die glühende Platinkapillare immer so weit abgekühlt werden, daß die Verbrennungstemperatur des Stickstoffs nicht erreicht werden kann.

Für technische Zwecke ist die Platinkapillare die einfachste Einrichtung.

Die Explosionspipette hat den Vorzug, daß man auch ganz geringe Gasquantitäten mit voller Schärfe damit analysieren kann.

Arbeitet man nur mit Apparaten, die mit Quecksilber gefüllt sind, so erhält man unter Anwendung von Büretten mit Temperatur- und Barometerkorrektion mit allen drei Methoden sehr befriedigende Resultate.

5. Spezielles über die Bestimmung der einzelnen Gase. Sauerstoff. Der Sauerstoff wird entweder durch Verbrennung mit oberschüssigem Wasserstoff oder Kupfer üder durch Absorptionsmittel bestimmt.

Die Absorptionsmittel sind: 1. stark alkalische Lösung von Pyrogallussäure. 5 g Pyrogallussäure gelöst in 15 ccm Wasser wird gemischt mit 120 g Aetzkali, gelöst in 80 ccm Wasser. — 2. Chromchlorür. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure beeinflussen die Reaktion nicht. — 3. Phosphor. Der Phosphor wird in Stangenform gebracht und in mit Wasser gefüllten Pipetten zur Wirkung gebracht. Die Absorption findet nur statt, wenn nicht mehr als etwa 25% Sauerstoff da ist und das Gas frei von Aethylen und anderen Kohlenwasserstoffen oder ätherischen Oelen, Weingeist, Ammoniak ist. Unter 12° C ist die Reaktion sehr träge. — 4. Kupfer. Kupfer verbindet sich mit Sauerstoff in der Glühhitze und bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es von einer Lösung benetzt ist, die man erhält aus gleichen Teilen einer gesättigten Lösung des in Stücken käuflichen anderthalbfach kohlensauren Ammoniaks und einer einfach verdünnten Lösung des Ammoniaks von 0,93 spezifischem Gewicht.

Ozon. Ozon wird qualitativ nachgewiesen mit Jodkaliumstärkekleister-Papier oder Tetramethylparapyhenlendiamin-Papier. Es wird quantitativ absorbiert von Zimmtöl oder Terpentinöl.

Um größere Mengen von Ozon zu bestimmen, leitet man das Gas am besten durch eine Lösung von Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod nach dem Ansäuern mit unterschwefligsaurem Natron.

Der Prozeß ist der folgende:

$$O_3 + 2KJ + H_2O - O_2 + 2KOH + J_2$$

Stickstoff. Als Stickstoff wird gewöhnlich der Rückstand angesehen, der sich durch die gewöhnlichen Absorptionsmittel oder durch Verbrennung nicht analysieren läßt. Will man ihn von den Gasen der Argongruppe trennen, so kann er mit glühendem metallischem Magnesium oder Calcium zur Absorption gebracht werden. Calcium muß weißglühend sein, damit es schnell absorbiert, ein Gemisch von 1 g Magnesium, 5 g frisch ausgeglühtem Kalk und 0,25 g Natrium absorbiert bei der Temperatur der Bunsenflamme lebhaft.

Wasserstoff. Wasserstoff ist durch fraktionierte Verbrennung mit Palladiumasbest in einer Glas- oder Quarzkapillare neben Methan bestimmbar. Er kann durch Verbrennung mit Sauerstoff durch Explosion bestimmt werden. Metallisches Palladium absorbiert ihn bei einer Temperatur von 100°. Ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel ist nach Paal und Hartmann eine wässerige Lösung von mit Natriumpikrat versetztem Palladiumsol.

Stickoxydul. Stickoxydul wird durch Verbrennung mit Wasserstoff oder durch die

Volumenvermehrung bestimmt, die durch die Explosion von beigemischtem Knallgas entsteht.

Stickoxydgas. Stickoxydgas läßt sich mit Eisenoxydulsalzlösung bestimmen.

Kohlensäure. Kohlensäure absorbiert man mit konzentrierter Kalilauge.

Kohlenoxyd. Kohlenoxyd kann man durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmen oder mit ammoniakalischer oder saurer Kupferchlorlösung absorbieren. In geringen Quantitäten wird es am besten mit Blut absorbiert und durch die Veränderung von dessen Absorptionsspektrum nach dem Zusatz von Reduktionsmitteln erkannt.

Sumpfgas. Sumpfgas wird durch Verbrennung bestimmt. Es liefert ein Volum Kohlensäure und braucht zwei Volum Sauerstoff zu seiner Verbrennung.

Aethylengas. Aethylengas wird mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser absorbiert.

Acetylengas. Acetylengas kann man mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder ammoniakalischen Silberlösung bestimmen. Man bestimmt es zweckmäßig, indem man den in der Kupferlösung entstehenden Niederschlag abfiltriert, mit Salzsäure zersetzt und dann das Kupfer gewichtsanalytisch bestimmt. Der Niederschlag hat die Formel $(C_2\ Cu_2H)_2O$.

Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff kann mit Bleilösung absorbiert und mit Jodlösung titriert werden:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S.$$

Nach Bunsen kann Schwefelwasserstoff aus einem Gasgemisch von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen usw. mit Kugeln von Braunstein durch Absorption bestimmt werden.

Schweflige Säure. Schweflige Säure kann dadurch bestimmt werden, daß man das Gas durch eine wässerige Bromlösung leitet und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium fällt oder indem man mißt, wieviel Gas notwendig ist, um eine Jodlösung von bekanntem Gehalt zu entfärben.

Chlor. Chlor wird dadurch bestimmt,

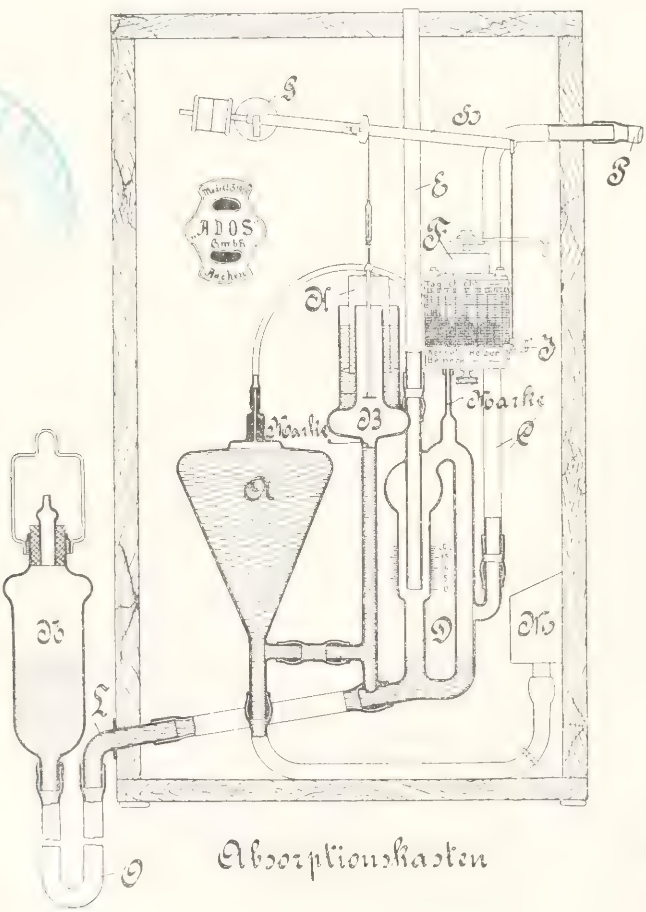


Fig. 26.

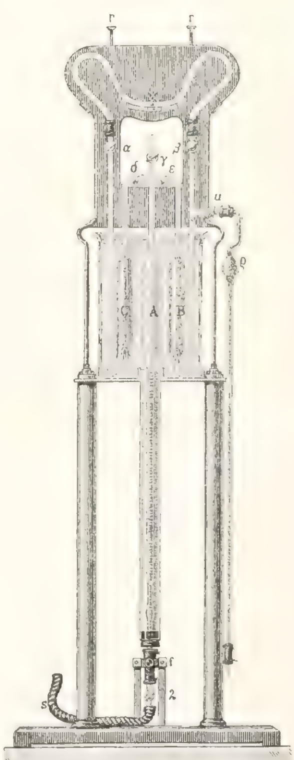


Fig. 27.

daß man das Gas durch eine Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron zurücktitriert.

Für eine Reihe von analytischen Bestimmungen, die regelmäßig in großer Zahl ausgeführt werden müssen, sind eine Anzahl von besonderen Methoden angegeben worden, von denen die wichtigsten im nachfolgenden genannt werden sollen.

Beaufsichtigung der Feuerungen. Dieselbe kann mit einem der im Vorhergehenden besprochenen Apparate durch Analyse der Flammengase ausgeführt werden; sehr zweckmäßig kann das durch einen Apparat geschehen, welcher kontinuierlich den Gehalt an Kohlensäure registriert.

Den Namen „Ados“ führt ein Apparat, bei welchem durch den Zug der Esse eine Glocke in Bewegung gesetzt wird, die selbsttätig ein Volum Verbrennungsgase abschließt und dieses dann durch Alkalilauge drückt; die Größe des rückständigen Volumens wird dann mittels passender Hebelübertragung auf einem Papierstreifen in einer Kurve aufgezeichnet. Man hat auch Apparate, die durch eine Wasserstrahlpumpe getrieben werden. Figur 26 zeigt die Einrichtung des Absorptionsapparates ohne die Pumpenglocken.

A ist das Meßgerät mit Kalilauge. Das Gefäß N, welches durch einen langen Gummischlauch mit D in Verbindung ist, wird durch die Gaspumpe abwechselnd gehoben und gesenkt. Ohne jede Untersuchung kann man sich auch augenblicklich ein Urteil über den Zustand einer Feuerung verschaffen durch Einrichtungen, welche das spezifische Gewicht der Flammengase angeben. Die Luxsche Gaswage und das Oekonometer von Arndt sind dazu passende Instrumente.

Zur Untersuchung der atmosphärischen Luft auf Kohlensäure bedient man sich der zuerst von Saussure, später von Pettenkofer und W. Hesse verbesserten Methode, welche darin besteht, daß man die Kohlensäure eines abgemessenen Luftvolumens durch eine Barythydratlösung von bekanntem Gehalt absorbieren läßt und den nicht gebundenen Teil des Baryt durch Titrieren mit Oxalsäure bestimmt.

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung der Kohlensäure und des Wasserdampfes ist von Petterssen ausgearbeitet worden, mit welcher man volumetrisch ganz kleine Quantitäten genau bestimmen kann. Eine Meßröhre A, die in ihrem unteren Teil in Zehntel und Hundertstel Kubikzentimeter geteilt ist, steht in Verbindung mit den mit Phosphorsäureanhydrid und Stücken von Natronkalk gefüllten Röhren B und C. Beide Röhren sind durch ein Libellenrohr x miteinander verbunden, in welchem eine kleine Menge Petroleum leicht beweglich sich bei wechselndem Druck verschiebt.

Man saugt die zu untersuchende Luft durch den Hahn γ ein, indem man ein auf der Zeichnung nicht wiedergegebenes Niveaugefäß senkt, und stellt das Quecksilber auf den Nullpunkt der Skala ein. Dann öffnet man die vier Hähne δ, ε, α, β und mischt das in dem Umhüllungsgefäß befindliche Wasser gut durch, so daß überall gleiche Temperatur ist. Der Tropfen Petroleum x nimmt dann einen beliebigen Platz ein, den man an der Skala abliest. Dann schließt man alle Hähne bis auf ε und treibt nun die Luft in das Gefäß B mit Phosphorsäureanhydrid, wodurch in B ein starker Ueberdruck

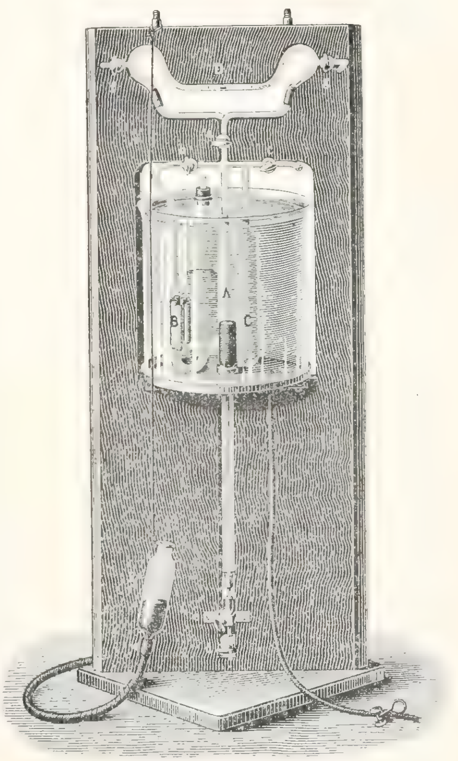


Fig. 28.

entsteht. Nach 20 Minuten führt man die Luft nach A zurück und stellt das Quecksilber so ein, daß der Petroleumfaden wieder auf seinem alten Platz steht. Die Differenz der Volume entspricht dem Wassergehalt der Luft. In ganz gleicher Weise bestimmt man die Kohlensäure, indem man die Luft in die Natronkalkröhre C drückt.

Dieser Apparat ist von Petterssen und Palmquist zur alleinigen Bestimmung der

Kohlensäure weiter ausgebildet worden, so daß man an Stelle von Natronkalk Kalilauge nehmen kann. Die Absorptionen brauchen dann nur wenige Sekunden Zeit.

A ist das Meßrohr. C ist ein Gefäß, welches einen Tropfen Wasser und ein abgeschlossenes Volum Luft enthält: es kann durch das Differentialmanometer D mit dem Meßrohr A in Verbindung gebracht werden. In D ist ein mit Azobenzol gefärbter Tropfen Petroleum. B ist ein nach Art der Orsatapparate eingerichtetes Absorptionsgefäß, welches mit Kalilauge gefüllt ist.

Die zu untersuchende Luft wird in A eingesaugt, man sorgt dafür, daß in A stets eine ganz kleine Menge Wasser ist, damit alle Messungen mit mit Wasserdampf gesättigten Gasen vorgenommen werden. Schließt man dann den Hahn c und öffnet a, so kann man das Gas in A auf einen Druck bringen, daß der Petroleumtropfen gerade auf den Nullpunkt der Skala einsteht. Man hat dann in C und A gleichen Druck. Hierauf schließt man a, öffnet b und treibt die Luft in das Absorptionsgefäß mit Kalilauge und dann zurück nach A. Stellt man hierauf das Quecksilber in A so ein, daß nach dem Oeffnen des Hahnes a das Petroleum des Differentialmanometers wieder auf 0 steht, so kann man dann das Volumen in A ablesen. Da das Gas in E abgeschlossen ist, so ist es ganz gleichgültig, ob sich Druck und Temperatur der Umgebung ändern, die Ablesungen korrigieren sich danach von selbst.

Haber und Löwe haben einen Apparat konstruiert, bei welchem die verschieden starke Brechung des Lichtes in Gasen von verschiedener Zusammensetzung dazu benützt wird, um die Zusammensetzung zu ermitteln; sie nennen das Jnstrument Interferometer (vgl. den Artikel „Lichtbrechung").

Literatur. ***R. Bunsen,*** *Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877.* — ***M. Berthélot,*** *Traité pratique de l'Analyse des Gaz. Paris 1906.* — ***Cl. Winkler,*** *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase. Freiberg 1877.* — ***Derselbe,*** *Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Leipzig 1901.* — ***W. Hempel,*** *Gasanalytische Methoden. Braunschweig 1900.*

W. Hempel.

D. Mikrochemische Analyse.

1. Aufgabe. Historisches. Literatur. 2. Die Eigenschaften der Körper: a) Gestalt und Größe; b) Bestimmung der Masse; c) Druck; d) Anwendung höherer Temperatur; e) Elektrochemisches; f) Die optischen Eigenschaften. 3. Einige weitere Bemerkungen über die Ausführung mikrochemischer Versuche. 4. Anhang.

1. Aufgabe. Historisches. Literatur. Da die Mikrochemie im allgemeinen die Aufgabe hat, chemische Untersuchungen bei Anwendung kleiner Stoffmengen auszuführen, so kommt der mikrochemischen Analyse die Auffindung und quantitative Bestimmung solcher Stoffmengen zu. Hierbei wird man sich selbstverständlich nach Möglichkeit aller Mittel bedienen, über welche der moderne naturwissenschaftliche Apparat verfügt. In diesem Sinn gehören streng genommen nicht nur die rein chemischen Methoden, welche zur Auffindung von „Spuren" dienen, in den Bereich der Mikrochemie, sondern auch die spektroskopischen und kolorimetrischen Verfahren, die katalytischen Erscheinungen, die Untersuchungen über Radioaktivität usw. Eine derart weit gezogene Umgrenzung ist jedoch weder in den bisherigen Werken über Mikrochemie durchgeführt, noch (selbstverständlich) in der vorliegenden Skizze beabsichtigt. Diese soll vielmehr wesentlich nur diejenigen Gebiete der analytischen Chemie streifen, deren praktische Behandlung im Anschluß an die gebräuchlichen Methoden möglich und empfehlenswert ist. Besonders wichtig erscheint eine möglichst genaue Feststellung der Eigenschaften der in Betracht kommenden Stoffe; auf dieses Moment wird in der folgenden Darstellung der Hauptwert gelegt.

Die Anfänge der Mikrochemie werden auf Harting und Bořický zurückgeführt. Von ersterem ist 1866 ein Werk über das Mikroskop erschienen, in dem mehrere kristallinische Niederschläge beschrieben werden, Bořickýs Abhandlung (Separatabdruck aus dem Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen, Prag, Řivnáč) stammt aus dem Jahre 1877 und führt den Titel: „Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse". Im Jahre 1881 erschien eine kleine Abhandlung von Reinsch, in welcher einige mikrochemische Reaktionen beschrieben werden, ferner publizierte Aug. Streng in Gießen in den achtziger Jahren mehrere einschlägige Arbeiten (Berichte der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde **22**, 258, 260. 1883; **24**, 56, 58. 1886; **25**, 110. 1887; Mikrochemische Reaktionen, S. 68 bis 108 in Fuchs-Brauns, Anleitung zum Bestimmen der Mineralien, Gießen 1898; Berl. Berichte **18**, Ref. 84. 1885); er hatte schon im Jahre 1876 mikrochemische Beobachtungen mitgeteilt und empfiehlt nun die mikrochemische Analyse als schätzbares Hilfsmittel bei der Untersuchung der Mineralien, besonders bei der Lötrohranalyse, wobei er großen Wert auf die optischen und kristallographischen Eigenschaften legt. Im Jahre 1885 gab Haushofer, der schon vorher mehrere Abhandlungen mikrochemischen Inhalts

(Sitz.-Ber. der Bayr. Akad. 1884, 690 [Berl. Berichte **18**, Ref. 238. 1885]; 1883, 436 [Berl. Berichte **17**, Ref. 182. 1884] veröffentlicht hatte, seine „mikroskopischen Reaktionen" (Braunschweig) heraus, welchem Werk bereits die Tendenz zugrunde liegt, alle Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse zu ziehen, eine Tendenz, die auch in dem französischen Werk von Clément und Renard (Reactions microchimiques à cristaux .... Bruxelles 1886), das um ein Jahr später erschien, zum Ausdruck kommt. Von späteren Werken seien hier noch erwähnt: Bourgeois, Artikel „Analyse microchimique" in Wurtz, Dictionnaire, deuxième supplément, Paris 1892; auch als Separatabdruck erschienen, Paris 1907 und das Kapitel „Essais microchimiques" in A. Carnot, Traité d'analyse I, Paris 1898.

Weiter ist an dieser Stelle auf zahlreiche Arbeiten von O. Lehmann aufmerksam zu machen, welche Ende der siebziger und Anfang der achtziger Jahre erschienen sind. Die größte Förderung und Ausgestaltung hat die mikrochemische Analyse durch T. H. Behrens erfahren, welcher bereits in den Jahren 1881 und 1895 die Prinzipien ausgesprochen hat, deren allgemeine Verbreitung durch eine Reihe späterer Publikationen erfolgte. Es sind dies namentlich eine größere Abhandlung in der Zeitschrift für analytische Chemie **30**, 125. 1891, ferner die beiden Auflagen der „Anleitung zur mikrochemischen Analyse" (anorganische Stoffe) 1894 und 1899, weiter die „Anleitung zur mikrochemischen Analyse organischer Stoffe" (1895 bis 1898), die „Mikrochemische Technik" (1900), das „Mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen" (1894) und eine Reihe kleinerer Abhandlungen (z. B. Z. anal. Ch. **42**, 141; **43**, 333. Chem. Ztg. **1902**, 1125, 1152; **1903**, 1105; **1901**, Rep. 114).

Weiteren Ausbau hat die mikrochemische Analyse durch N. Schoorl erfahren, auf dessen Arbeiten wir später kommen; endlich darf noch der Untersuchungen über die Anwendung von Gespinstfasern und über quantitative Niederschlagsbehandlung gedacht werden (vgl. hierüber etwa Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie, Wiesbaden 1911, in der Folge kurz „Lehrbuch" genannt). — In der neuesten Zeit hat die mikroskopische Untersuchung der Schliffe von Metallen und Legierungen große Bedeutung erlangt (vgl. hierüber die Artikel „Legierungen" und „Metalle" sowie besonders den Artikel „Mikroskopische Technik").

2. Die Eigenschaften der Körper. 2a) Gestalt und Größe. Die Bestimmung der Dimensionen eines mikroskopischen Kristalls ist in vielen Fällen wünschenswert, weil dieselben (namentlich von H. Behrens) zur Charakteristik der Reaktionen verwertet werden. Man benutzt passend ein Okularmikrometer und gibt die Größe der Individuen in Tausendstelmillimetern an (Abkürzung: $1\,\mu = 0{,}001$ mm $= 1$ Mikron). Beispielsweise besitzen die langen Rauten von Bariumsulfat, unter üblichen Bedingungen erhalten, d. h. aus konzentrierter Schwefelsäure am Objektträger umkristallisiert, eine Länge von 5 bis $12\,\mu$, während die Kristalle des Strontiumsulfats etwa viermal so groß sind. Im allgemeinen ist bei Benutzung derartiger Angaben große Vorsicht am Platz. Die Messung mikroskopisch kleiner Metallkügelchen kann ihre Wägung ersetzen; auch für gasanalytische Zwecke ist die Messung von Gasbläschen von A. Krogh benutzt worden.

Die Bestimmung des Volumens kleiner Flüssigkeitsmengen geschieht in derselben Weise wie in den gebräuchlichen Büretten, d. h. durch Zurückführung auf eine makroskopische Längenmessung. Man kann auf solche Weise z. B. alkalimetrische und acidimetrische Analysen mittels Hundertstelnormallösungen ausführen, d. h. eine Genauigkeit von etwas weniger als 0,001 mg ($=1\,\mu g = 1$ Mikrogramm) erreichen. Auch Stickstoffbestimmungen nach dem Kjeldahl-Verfahren sind auf Grund solcher Maßanalysen möglich; der Aufwand an Substanz beträgt hierbei nur wenige Milligramme (F. Pilch, Monatshefte f. Ch. 1911, S. 21).

Zu den Aufgaben der mikrochemischen Analyse gehört weiter die Messung von Kristallwinkeln; es kommen aber nur die Winkel in Betracht, welche im mikroskopischen Bilde als solche konstatiert werden können. Das Mikroskop muß für solche Zwecke mit einem drehbaren Objekttisch und mit einem Fadenkreuzokular ausgerüstet sein. Ersterer besitzt eine Teilung in ganze Grade. Ueber die „Auslöschungswinkel" folgt das Nähere später.

2b) Bestimmung der Masse. Es gibt verschiedene Arten von „Mikrowagen"; vom Chemiker wird die Nernstsche Mikrowage[1]) am meisten gebraucht, auf deren Beschreibung wir uns beschränken müssen. Das im folgenden angeführte Modell ist im Laboratorium des Verfassers seit längerer Zeit im Gebrauch, vom ursprünglichen unterscheidet es sich nur in wenigen Punkten (siehe „Lehrbuch" S. 13, welchem mit freundlicher Zustimmung von J. F. Bergmanns Verlag die Abbildungen entnommen wurden).

Die Wage besitzt einen Glasbalken AB, (Fig. 1), welcher auf dem Quarzfaden Q aufgekittet ist. Zur Aufnahme der Substanz

[1]) Bezugsquelle: Spindler und Hoyer, Göttingen.

dient das Schälchen S. Es hängt an einem Wollastondraht von 0,01 mm Stärke, welcher an dem einen Balkenende angeschmolzen ist. Am anderen Ende des Balkens befindet sich ein Glasklümpchen, welches so schwer gewählt wird, daß man auch die schwersten in Betracht kommenden Objekte noch wägen

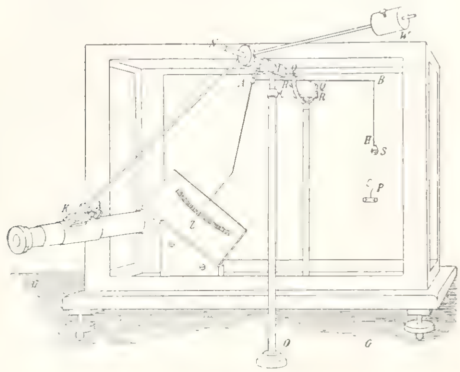


Fig. 1.

kann. Bei leichteren legt man eine entsprechende Tara zum Schälchen. Die Skala ist rückwärts spiegelnd versilbert und umfaßt 100 Teile à ca. ½ mm. Die Ablesung geschieht mittels eines kleinen Fernrohrs (oder Mikroskops), das so justiert ist, daß die Zeigerspitze stets durch eine einzige Bewegung in das Gesichtsfeld gebracht werden kann. Das Fernrohr ist zu diesem Zwecke auf einem mit der Grundplatte G verschraubten Stativ MO so montiert, daß es sich um die Achse NQ drehen kann. Das Gegengewicht W bewirkt, daß das Fernrohr in jeder in Betracht kommenden Lage stehen bleibt.

Die Wage muß vor ihrer Verwendung geeicht werden. Man wird dabei den Wert eines Skalenintervalls etwa = 30 bis 50 μg finden; da sich mittels des Fernrohrs (event. unter Zuhilfenahme eines Okularmikrometers) ein Zwanzigstel und weniger schätzen bezw. messen läßt, so kann die Wägung auf rund 1 μg genau ausgeführt werden. Die Gewichtsbestimmung geschieht im allgemeinen nur durch Messung des Ausschlages. Neuestens[1]) führt F. Pregl quantitative Mikroanalysen, namentlich organische Elementaranalysen, mittels einer Analysenwage (von W. H. F. Kuhlmann, Hamburg) aus, welche bei einer Maximalbelastung von 20 g eine Empfindlichkeit von 1—10 μg aufweist. Vgl. Abderhalden, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden S. 1307 ff. und auch Berl. Bericht 43, 29.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes kleiner Substanzmengen kann in verschiedener Art vorgenommen werden, wenn möglich, wird man sich der „Schwebemethode" bedienen (Retgers, Z. physik. Ch. 3, 289).

2c) Druck. Wir begnügen uns mit der Angabe, daß G. Barger Methoden ausgearbeitet hat, welche die Bestimmung des Molekulargewichts kleiner Mengen gelöster Stoffe gestatten und daß von W. Nernst Dampfdichtebestimmungen mit geringen Substanzmengen (bei sehr hohen Temperaturen) ausgeführt worden sind.

2d) Anwendung höherer Temperatur. Das Erhitzen mikrochemischer Proben geschieht mittels des „Mikrobrenners" d. h. z. B. mittels eines Gasflämmchens von etwa 10 mm Höhe (Lötrohrspitze, Zündflämmchen). Erhitzt man am Objektträger, so ist er recht klein zu wählen; die Substanz kommt am besten in eine Ecke; behufs rascher Abkühlung legt man das Glas auf eine kalte Unterlage, z. B. auf den Fuß des Mikroskops. Für besonders kleine Proben können übrigens oft Deckgläser oder (zugeschmolzene) Kapillaren zweckmäßiger sein. Bei der Herstellung von Sublimaten wird erhitzt bis lebhafte Verdampfung einsetzt, hierauf von der Flamme entfernt und rasch unter einen kalten, bereit gehaltenen Objektträger gebracht. Schlechte, d. h. undeutlich kristallinische Sublimate können mitunter durch Umkristallisieren (Anhauchen) verbessert werden.

Die Beobachtung heißer mikroskopischer Präparate erfordert im allgemeinen besondere Instrumente, sogenannte Erhitzungsmikroskope. In manchen Fällen wird man sich mit Vorrichtungen behelfen können, welche auf den Objekttisch des vorhandenen Mikroskops aufgesetzt werden, wie dies z. B. die Erhitzungsapparate von F. Jentzsch gestatten (Z. f. wissensch. Mikroskopie, 27, 259). Derartige Vorrichtungen sind namentlich beim Studium der kristallinisch-flüssigen Substanzen notwendig.

2e) Elektrochemisches. Elektrolysen können sowohl am Objektträger wie auch in entsprechend kleinen Gefäßchen ausgeführt werden; man hat sie der qualitativen wie auch der quantitativen Mikroanalyse dienstbar gemacht, im allgemeinen aber bisher noch verhältnismäßig selten angewandt.

2f) Die optischen Eigenschaften. Diese spielen in der Mikrochemie eine besonders wichtige Rolle, denn alles, was wir von der Gestalt der kristallinischen Ausscheidungen, von der Farbe, dem Spektrum, der Lichtbrechung und dem Verhalten der Stoffe im polarisierten Lichte wissen, gehört hierher.

[1]) Einschaltung bei der Korrektur.

Da von der Ermittelung der Gestalt und Größe schon die Rede gewesen ist, erübrigt nur mehr die Feststellung der weiteren Eigenschaften. Vorausgeschickt sei ein ganz kurzes Kapitel über die Feststellung der optischen Homogenität und über Fluoreszenz.

α) Optische Homogenität und Fluoreszenz. Zur Prüfung auf optische Homogenität dient seitliche Beleuchtung des fraglichen Objekts, d. h. also das Prinzip, auf welchem das Nephelometer (Z. f. anorg. Ch. **8**, 268), das Luminoskop (Z. physik. Ch. **36**, 450) und das Ultramikroskop (vgl. Bd. VI S. 894) beruhen. Die Leistungsfähigkeit vieler analytisch-chemischer Reaktionen läßt sich mittels dieser Vorrichtungen ganz außerordentlich steigern, doch ist eben deshalb bei derartigen Untersuchungen große Vorsicht und vor allem peinlichste Sauberkeit notwendig (vgl. W. Böttger, Wallach-Festschrift [Göttingen 1909] S. 282). — Die Prüfung auf Fluoreszenz geschieht in ganz derselben Weise und es sind auf diese Art fabelhaft kleine Substanzmengen nachgewiesen worden, z. B. 5×10^{-20} g. Fluorescein (Siedentopf und Zsigmondy in Annalen d. Physik **10**, 1. 1903 und Naturwissenschaftl. Rundschau 1903, 365). Um schwächere Fluoreszenzerscheinungen nachzuweisen, benutzt H. Lehmann ein Ultraviolettfilter und eine (Quarz-)Linse, welche die Strahlen einer Bogenlampe auf das zu prüfende Objekt konzentriert (Verh. d. D. physik. Gesellsch. XII, Nr. 21).

β) Farbe. Die Erkennung der Farbe erfordert eine möglichst kräftige Durchleuchtung des mikroskopischen Objekts; man wählt deshalb die Blendenöffnung weit und schaltet den Kondensor ein. Als relativ große Objekte kommen zunächst Borax- und Phosphorsalzperlen in Betracht, welche so klein sind, daß man ihre Färbung mit freiem Auge nicht mehr sicher zu beurteilen vermag. Sie können im Mikroflämmchen hergestellt werden; man bedient sich eines Platindrahts von 0,05 mm Dicke und erhitzt nur ganz kurze Zeit. Eine Oese ist nicht notwendig. Die Prüfung geschieht nach dem Einlegen in Xylol, wodurch die Störungen eliminiert werden, welche die konvexe Oberfläche der Perle hervorruft. Weitere Objekte sind die gefärbten Gespinstfasern, z. B. die Lackmusseide.

Um die Farbe von kleinen Mengen schwach gefärbter Flüssigkeiten beurteilen zu können, kann man die sogenannten „koloriskopischen Kapillaren“ verwenden. Es sind dies farblose, dickwandige Glasröhrchen von $^1/_5$ bis $^1/_2$ mm Lumen und 10 bis 30 mm Länge, die man mit der zu prüfenden Flüssigkeit (blasenfrei) füllt und zwischen Objektträger und Deckglas bei schwacher Vergrößerung betrachtet. Die Anordnung ist vor allem für Lösungen gedacht, welche nicht oder nur begrenzt konzentriert werden können.

Verfügt man über ein Spektralokular (z. B. nach Abbe), so können mittels Kapillaren aus dunklem Glas Absorptionsspektren beobachtet werden. Dennstedt benutzt zu demselben Zweck schwarze Glasperlen von 4 bis 7 mm Höhe, welche an den Polen flach geschliffen werden. Bei festen Körpern (Pulvern) kann es genügen, sie kräftig zu beleuchten und mit dem Spektroskop zu betrachten; man sieht ebenfalls das Absorptionsspektrum (Neodymsalz).

γ) Lichtbrechung. Verhalten im polarisierten Licht. Nach dem Verhalten im polarisierten Licht unterscheidet man bekanntlich isotrope (einfach brechende) und anisotrope (doppelbrechende) Kristalle. Zum Studium der hierher gehörigen Erscheinungen soll das Mikroskop mit zwei Nicolschen Prismen (Polarisator und Analysator) und mit einem Gipsplättchen ausgerüstet sein.

1. Kristalle, welche zwischen gekreuzten Nicols in allen Lagen dunkel bleiben, sind einfach brechend und gehören dem tesseralen System an.

2. Kristalle, welche zwischen gekreuzten Nicols im allgemeinen hell werden, sind doppelbrechend und können im allgemeinen nicht tesseral sein. Auch die doppelbrechenden Kristalle bleiben in bestimmten Lagen zwischen gekreuzten Nicols dunkel; je nach der Anzahl dieser Lagen unterscheidet man:

a) Kristalle, welche sich nur in einer einzigen Richtung wie ein einfach brechender Körper verhalten; sie werden optisch einachsig genannt und können dem hexagonalen oder dem tetragonalen System angehören; die Richtung ihrer optischen Achse d. h. die Richtung, in welcher sie sich wie einfach brechende Körper verhalten, stimmt mit der Richtung der kristallographischen Hauptachse überein.

Eine Unterscheidung der beiden Systeme ist oft möglich, wenn man den Umriß der zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleibenden Kristalle der betreffenden Probe beachtet: ist er sechseckig (oder dreieckig), so ist das System das hexagonale (rhomboedrische), ist er vier- oder achteckig, so ist es das tetragonale.

b) Kristalle, welche sich in zwei Richtungen wie einfach brechende Körper verhalten, werden optisch zweiachsig genannt; sie können einem der drei übrigen Systeme angehören. Eine Unterscheidung ist oft möglich, wenn man die sogenannten „Auslöschungsrichtungen“ feststellt, wie nun auseinandergesetzt werden soll.

Wenn man einen doppelt brechenden Kristall nach und nach in den verschiedenen Lagen zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, welche er einnimmt, wenn man dem Objekttisch allmählich eine volle Umdrehung gibt, so wird der Kristall meist in vier Lagen dunkel erscheinen, von welchen je zwei aufeinander senkrecht stehen. Man nennt diese Richtungen (in welchen sich der Kristall also wie ein einfach brechender verhält) die „Auslöschungsrichtungen". Nun sind wieder zwei Fälle möglich:

α) Die gerade Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtung einer Kristallkante parallel läuft, bezw. auf ihr senkrecht steht, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „gerade". Bei nadelförmigen Kristallen ist dieser Fall sehr häufig.

β) Die schiefe Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtungen mit einer Kristallkante Winkel einschließen, welche von 0° und 90° verschieden sind, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „schiefe". Auch hier werden gewöhnlich die Hauptkanten berücksichtigt. d. h. die, nach welchen der Kristall vorwiegend entwickelt ist. In diesem Sinne sagt man wohl auch kurz: der Kristall habe gerade oder schiefe Auslöschung. Unter der „Auslöschungsschiefe" versteht man den Winkel, welchen die Auslöschungsrichtung mit der fraglichen Kristallkante einschließt.

Werden nun die Kristalle einer mikrochemischen Probe in dieser Hinsicht näher untersucht, so können drei Fälle eintreten:

1. Alle Kristalle zeigen gerade Auslöschung, sie gehören dem rhombischen System an;

2. ein Teil der Kristalle zeigt gerade, ein Teil schiefe Auslöschung, sie gehören dem monoklinen System an;

3. alle Kristalle zeigen schiefe Auslöschung, sie gehören dem triklinen System an (Fuchs-Brauns, Bestimmen der Mineralien, Gießen 1907, S. 71).

Es sei noch besonders betont, daß diese Hinweise nur ganz allgemein gelten und daß für genauere Feststellungen solcherart der Rat des Kristallographen eingeholt werden muß.

Die optisch isotropen Kristalle gestatten in einfacher Weise die Bestimmung des Brechungsindex. Man bettet sie zu diesem Zweck in verschiedene Flüssigkeiten ein und trachtet durch systematisches Probieren eine solche Flüssigkeit zu finden, in welcher die Kristallkonturen verschwinden, d. h. welche denselben Brechungsindex besitzt. Ist er bekannt, so ist es natürlich auch der der Kristalle. — Bei optisch anisotropen Kristallen ist die Sache nicht so einfach. Hier lehrt die Kristalloptik, daß das eben erwähnte „Einbettungsverfahren" nur dann einwandfreie Resultate liefern kann, wenn man den Kristall im (geradlinig) polarisierten Licht betrachtet und den Brechungsindex auf ganz bestimmte Richtungen im Kristall bezieht. Man erhält dann ebenfalls Zahlen (etwa zwei, auch drei), welche zur Charakteristik der Substanz herangezogen werden können. Zahlreiche Bestimmungen dieser Art haben Kley (Z. anal. Ch. **43**, 160), Bolland (Monatsh. f. Ch. **31**, 387) und neuestens auch Alide Grutterink (Z. anal. Ch. **51**, 175) ausgeführt.

Eine weitere Charakteristik der Mikrokristalle ist durch Zuschaltung eines Gipsplättchens zu der zwischen gekreuzten Nicols befindlichen Probe möglich. Man kann dann meist leicht angeben, ob der Kristall in einer bestimmten Richtung Additions- oder Subtraktionsfarben aufweist. Zweckmäßig benutzt man ein Gipsplättchen, welches für sich allein das „Rot erster Ordnung" hervorbringt. H. Behrens nennt Kristalle, welche in der Längsrichtung Additions-(Subtraktions-)farben zeigen, „positiv (negativ) doppelbrechend".

Die Polarisationseinrichtung des Mikroskops dient endlich auch zur Feststellung des Pleochroismus (Di-, bezw. Trichroismus), indem man die Farben beobachtet, welche der Kristall z. B. beim Drehen über dem Polarisator aufweist.

Die Zirkularpolarisation tritt bekanntlich sowohl bei Kristallen (festen wie flüssigen!) wie auch bei Lösungen auf. Ihre Bestimmung ist für die quantitative Analyse von großer Wichtigkeit und kann mit recht kleinen Substanzmengen durchgeführt werden, wenn man sich entsprechend enger Röhrchen bedient (Emil Fischer, Berl. Ber. **44**, 129; vgl. auch „Lehrbuch" S. 40).

3. Einige weitere Bemerkungen über die Ausführung mikrochemischer Versuche. Die Methoden der mikrochemischen Analyse sind teils selbständige, teils solche, welche auf eine Verkleinerung des makrochemischen Apparats zurückgeführt werden können. Zu den ersteren zählen vor allem die Methoden der Kristallfällung von H. Behrens. Dieser Forscher stellt in bezug auf die „Erkennungsformen", d. h. in bezug auf die Stoffe, welche bei den Reaktionen zur Wahrnehmung gelangen, die Forderung auf: es müsse dem chemischen Verhalten die erste Rolle zugesprochen werden, der Form die zweite und den optischen Eigenschaften die dritte. Dabei sollen vor allem solche Verbindungen ausgewählt werden, die ein hervorragendes Kristallisationsvermögen und ein möglichst großes Molekular-

volumen besitzen. Auf dieser Grundlage trachtet Behrens den geringsten Aufwand an Substanz und Zeit und die größtmöglichste Sicherheit in den Resultaten zu erreichen.

Wir dürfen hinzufügen, daß die Erkennungsformen weiter möglichst charakteristische Kristalle bilden sollen und solche, deren Formen nicht allzu sehr vom Milieu und den sonstigen Entstehungsbedingungen abhängen.

a) Was zunächst die Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktionen anlangt, so ist sie häufig größer als dies vom Analytiker gewünscht wird. Oft genügen Tausendstel, oft Millionstel eines Milligramms. Auf den Nachweis von so kleinen Stoffmengen für sich allein wird man, worauf namentlich Schoorl (Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Z. f. anal. Chemie, **46**, 658; **47**, 209, 367, 729; **48**, 209, 401, 593, 665; auch als Separatabdruck erschienen, Wiesbaden 1909) aufmerksam gemacht hat, selten angewiesen sein. Wohl aber kann ein solcher Nachweis dann Interesse beanspruchen, wenn zugleich große Mengen anderer Substanzen zugegen sind. Es ist daraus ersichtlich, daß neben der Empfindlichkeit noch eine andere Größe sehr in Betracht kommt, die Zahl nämlich, welche angibt, neben wieviel Teilen einer „Verunreinigung" ein Teil der zu suchenden Substanz noch aufgefunden werden kann. Schoorl hat diese Zahl das „Grenzverhältnis" genannt.

b) Als zweite Forderung stellt Behrens „ein Minimum von Zeit" hin. Man soll Reaktionen von trägem Verlauf ausschließen, ebenso solche, welche längere Vorbereitungen erfordern. Natürlich darf man bei diesem Bestreben nicht mit dem nächsten Punkt in Widerspruch geraten.

c) Endlich wird als Vorzug der mikrochemischen Methoden ihre Zuverlässigkeit hervorgehoben — das Verlangen der Zuverlässigkeit ist zwar selbstverständlich, kann aber doch nicht nachdrücklich genug gestellt werden. Beim mikrochemischen Arbeiten spielt die Veranlagung des Analytikers eine große Rolle. Behrens hat bei seiner enormen Uebung und Erfahrung manches leicht und sicher ausgeführt und im mikroskopischen Bild manches spielend unterschieden, was anderen nicht immer gelingt.

Behrens hat seine Methoden auch zu Trennungen kombiniert, welche freilich für den Fall noch nicht möglich sind, daß ein unbekanntes Gemisch vorliegt, in dem alle wichtigen Elemente vertreten erscheinen. Schoorl wendet deshalb die mikrochemische Analyse nur zur Gruppentrennung und Identifizierung des einzelnen Ions an, d. h. er kombiniert sie mit dem gebräuchlichen Verfahren.

Bei der praktischen Ausführung einer Behrensschen Reaktion soll, wenn möglich, das feste Reagens, z. B. ein Körnchen Kaliumbichromat in die zu untersuchende Lösung, z. B. eine solche von Silbernitrat eingeführt werden. Verdünnte Lösungen, z. B. solche von Natriumammonphosphat und Magnesiumsalz werden gegeneinander diffundieren gelassen. In allen Fällen bleiben die Proben ruhig liegen, bis sich die Bildung der Erkennungsform vollzogen hat; Rühren und Kratzen ist zu vermeiden, da dann die Kristalle kleiner ausfallen. Die Probe wird (meist ohne Deckglas) bei nicht zu starker (z. B. 150facher) Vergrößerung durchmustert und die Ausscheidung nach den oben angegebenen Gesichtspunkten geprüft. Von besonderer Wichtigkeit erscheinen solche Reaktionen, welche den lokalisierten Nachweis bestimmter Elemente gestatten; hierfür haben sowohl H. Behrens wie auch schon vorher A. Streng eine Reihe von Vorschriften gegeben, welche namentlich den Mineralogen und Petrographen gute Dienste leisten können. Vgl. auch z. B. S. Keisermann, Kolloidchem. Beihefte, I. S. 423.

Bei der Anpassung der Makromethoden handelt es sich teils um die Fixierung der Erkennungsformen auf Gespinstfasern (Lackmusseide, Curcumaleinen, Nachweis von Schwermetallen in Form ihrer Sulfide usw.), teils um die Behandlung von kleinen Niederschlagsmengen. Zu letzterem Punkt sei bemerkt, daß die Scheidung von Niederschlag und Lösung in sehr verschiedener Weise möglich ist.

a) Schwere, namentlich grobkristallinische Niederschläge oder solche, die am Glase haften, können am Objektträger durch „Abschleppen" isoliert werden, d. h. so, daß man demselben eine entsprechende Neigung gibt und hierauf die Lösung mit einer Platinnadel abzieht.

b) Sehr kleine Niederschlagsmengen werden wohl am besten in Kapillarröhrchen zentrifugiert („Lehrbuch" S. 49ff.); man erreicht dabei nicht nur die vollkommenste Trennung, sondern kann den Niederschlag auch allen sonst erforderlichen Behandlungen leicht unterziehen, z. B. bequem waschen usw.

c) Für die quantitative Behandlung sind mehrere besondere Methoden ausgearbeitet worden, welche das Sammeln und Wägen der Niederschläge ermöglichen, so daß man heute grundsätzlich jede einfache Gewichtsanalyse mit einem Aufwand von wenigen Milligrammen Substanz durchführen kann. Wir beschränken uns auf eine kurze Schilderung der Arbeiten mit dem Papierfilter und fügen hinzu, daß auch Asbest- und Platinschwammfilter zur Anwendung gelangen (Emich und Donau, Monatsh. f.

Chemie 30, 745; Donau, daselbst, 32, 31, 1115; 33, 169).

Die Papierfilter sind kreisrunde Scheibchen von 6 bis 8 mm Durchmesser. Man kann sie mittels eines Locheisens leicht ausstanzen und hält sie natürlich in größeren Mengen vorrätig. Zum Gebrauch werden sie auf die gläserne „Filtrierkapillare" K (Fig. 2) ge-

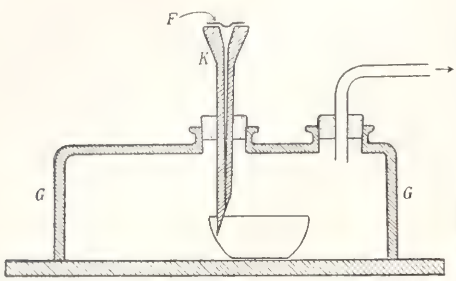


Fig. 2.

setzt, welche die Rolle des Trichters spielt. Die Kapillare besitzt einen inneren Durchmesser von etwa 1 mm, ist nach unten zu verjüngt und mit dem Stiel in passender Weise in die Glocke G eingesetzt, welche die erforderlichen Gefäße aufnimmt[1]). Beim Filtrieren wässeriger Lösungen wird der Rand des Filters eingefettet, indem man ihn mit dem Finger gegen das Ende einer etwas erwärmten Glasröhre drückt, die mit wenig Vaselin bestrichen worden ist. Dadurch wird der Rand zugleich etwas aufgebogen. Bei Anwendung dieses kleinen Kunstgriffes gelingt es, selbst relativ große Tropfen zu filtrieren, ohne daß eine Spur von Niederschlag oder Lösung den Rand übersteigt. Man verwendet (zumal für quantitative Bestimmungen) gute aschefreie Barytfilter, auch gehärtetes oder (für qualitative Arbeiten mit hellen Niederschlägen) schwarzes Papier. Als Saugvorrichtung dient ein Aspirator. Der Unterdruck kann 20 bis 50 cm Wasser betragen.

Die speziellen Reaktionen der einzelnen Stoffe durchzugehen, ist mit Rücksicht auf den zugemessenen Raum nicht möglich; es sei auf die oben angegebene Literatur verwiesen und hinzugefügt, daß der Nutzen, welcher sich aus der Anwendung mikrochemischer Reaktionen ergibt, vorläufig in erster Linie der anorganischen Reihe zugute kommt; während man nämlich hier für fast sämtliche in Betracht kommende Ionen meist eine Reihe guter Reaktionen angeben kann, gilt Ähnliches bei den Kohlenstoffverbindungen nur für die wichtigsten von ihnen.

[1]) Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Labor.-Bed. Berlin N. Scharnhorststraße 22.

4. Anhang. Im folgenden führen wir einige Beispiele von leicht ausführbaren Mikroreaktionen an. Sie sollen demjenigen, der solche Versuche noch nicht gemacht hat, eine Vorstellung verschaffen von der Einfachheit der Arbeitsweise, von der Schönheit der mikroskopischen Bilder und von der Empfindlichkeit und Sicherheit der Methoden. Für den Anfang mag es genügen, dort, wo nichts Näheres gesagt wird, etwa 10 μg nachzuweisende Substanz anzuwenden; nach und nach können auch Versuche mit weit kleineren Mengen ausgeführt werden.

1. Nachweis von Kupfer und Blei als Kalium-Kupferbleinitrit $K_2CuPb(NO_2)_6$: Ein Tropfen einer gemischten Lösung von Kupferacetat und Bleiacetat wird am Objektträger eindunsten gelassen und hierauf mit einer Lösung betupft, welche erhalten wird, indem man gewöhnliche (50%ige) Essigsäure erst mit Ammonacetat, dann mit Kaliumnitrit sättigt. Schwarze würfelförmige Kristalle von z. B. 10 bis 25 μ.

2. Silber als Bichromat $Ag_2Cr_2O_7$: Man mischt etwa gleiche Raumteile 10%ige Salpetersäure und 2%ige Silbernitratlösung und wirft ein Körnchen Kaliumbichromat in den Tropfen. Orange bis blutrote Rauten, auch Kreuze und Sechsecke bis zu 2 mm groß. Schöner Projektionsversuch.

3. Zinn als Rubidiumchlorostannat Rb_2SnCl_6: In eine salzsaure Lösung von Zinnchlorid bringt man ein Körnchen Rubidiumchlorid. Farblose tesserale Oktaeder und Tetraeder von etwa 20 μ.

4. Nickel als Dimethylglyoximverbindung: $(CH_3.C:NO)_2Ni(CH_3.C:NOH)_2$. Die Nickellösung wird mit Ammoniak übersättigt, mit Dimethylglyoxim in Substanz versetzt, gelinde erwärmt und abkühlen gelassen. Rote Nadelbüschel, die Individuen von kräftigem Pleochroismus, braungelb-rotviolett.

5. Mangan als Oxalat: Ein Körnchen Oxalsäure wird in eine etwa neutrale Lösung von Manganchlorür eingelegt. Farblose, sechsstrahlige Radspeichen.

6. Calcium als Sulfat $CaSO_4.2H_2O$: Eine stark verdünnte, z. B. ½ prozentige Chlorcalciumlösung wird mit etwas verd. Schwefelsäure versetzt und die Probe langsam, d. h. mit einem Uhrglas lose bedeckt, eindunsten gelassen. Nadeln, Sterne, rhomboidal umgrenzte Plättchen, Zwillinge, letztere an den einspringenden Winkeln kenntlich.

7. Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat $NH_4MgPO_4.6H_2O$: Zu einer mäßig verdünnten, z. B. einprozentigen Lösung von Chlormagnesium bringt man etwas Salmiak, Ammoniak und ein Körnchen Natriumphosphat. In unmittelbarer Nähe des Reagenses erfolgt fein kristallinische Ausscheidung, in größerer Entfernung erscheinen Nadelsterne und tannenreisigähnliche Gebilde, X-formen, endlich Trapeze und Rechtecke.

8. Natrium als Natriumuranylacetat $Na(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$: Die zu prüfende Probe (z. B. einige Stäubchen Kochsalz) wird mit einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Uranylacetat versetzt. Blaßgelbe Tetraeder.

9. Kalium als Chloroplatinat K_2PtCl_6: Die Lösung wird mit einer mäßig konzentrierten,

z. B. 10prozentigen Lösung von „Platinchlorid" versetzt und teilweise eindunsten gelassen. Sattgelbe tesserale Oktaeder, meist verzerrte Formen.

10. Jod als Jodstärke: Eine Spur verdünnter Jodkaliumlösung wird mit einigen Stärkekörnchen versetzt; man berührt etwas Stärke mit einer Platinnadel und benutzt, was daran hängen bleibt. Hierauf bringt man etwas Nitrit und Schwefelsäure hinzu. Intensive Blaufärbung der Körner.

11. Nachweis von Hydroxylionen mittels Lackmusseide. Man färbt gereinigte Seidenfasern mittels konzentrierter roter Lackmuslösung („Lehrbuch" S. 47), sucht eine einzelne Faser aus und befestigt sie an einem Wachstückchen. Hierauf wird das freie, etwa zentimeterlange Ende behufs Reinigung durch einen Alkoholtropfen hindurchgezogen und unter dem Mikroskop auf seine tadellose Beschaffenheit geprüft. Das zu untersuchende Tröpfchen (etwa 0,01 μg NaOH enthaltend) wird auf einen paraffinierten Objektträger gebracht, die Lackmusseide eingetaucht und ersteres am Ende des Fadens eindunsten gelassen, wie Fig. 3 zeigt.

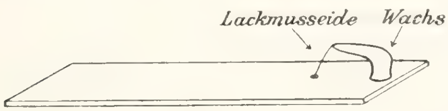


Fig. 3.

Nach dem Verdunsten der Probe wird das Fadenende unter dem Mikroskop bei ca. 150-facher Vergrößerung geprüft, wobei Kondensorbeleuchtung notwendig ist.

Es braucht wohl nicht bemerkt zu werden, daß mehrere von den angegebenen Reaktionen auch umgekehrt werden können, d. h. daß sich Reagens und nachzuweisende Substanz vertauschen lassen. So werden Chromsäure oder Phosphorsäure mikrochemisch ebenfalls als Silberbichromat bezw. Magnesiumammoniumphosphat nachgewiesen.

Literatur. *Vgl. Abschnitt* I *und die im Text zitierten Arbeiten.*

F. Emich.

Chemische Apparate.

Vorbemerkung. 1. Apparate zur Aufbewahrung von Stoffen: a) Für feste Stoffe und Flüssigkeiten. b) Für Gase. 2. Apparate zur Erzeugung von Stoffen beim Gebrauch. 3. Apparate zur Entnahme von Stoffen aus den Aufbewahrungsgefäßen. 4. Apparate für die Bestimmung der Menge von Stoffen. 5. Apparate zur Ausführung mechanischer, physikalischer und chemischer Operationen: a) Zerkleinern und Formen. b) Mischen, Schütteln und Rühren. c) Entmischen, Klären, Trennen. d) Ausführung chemischer Reaktionen, besonders unter Erhitzen. 6. Apparate zur Erzeugung, Zufuhr und Abfuhr von Wärme. 7. Lichtquellen. 8. Quellen für elektrische Energie. 9. Hilfsapparate. 10. Einige Bezugsquellen.

Vorbemerkung. Entsprechend dem Zwecke und der Anlage des „Handwörterbuchs der Naturwissenschaften" sollen im folgenden weniger die für einzelne Spezialuntersuchungen konstruierten Apparate berücksichtigt werden, sondern in allererster Linie solche Vorrichtungen, die für den allgemeinen chemischen Gebrauch bestimmt sind und sich im wesentlichen in allen wissenschaftlich - chemischen Laboratorien eingebürgert und bewährt haben. Demgemäß konnte auch auf die Heranziehung der Einzelliteratur in der Regel verzichtet werden. Alle erforderlichen Einzelheiten wird der Leser in den meisten Fällen an der Hand der hier zu gebenden Erläuterungen aus den am Schlusse in der Literatur genannten Werken oder vielleicht noch bequemer aus den durchweg reichlich mit guten Abbildungen ausgestatteten Preislisten der großen Firmen, die chemische Apparate liefern, entnehmen können. So wird hier vor allem Wert darauf zu legen sein, für die Auswahl geeigneter Apparate in jedem vorkommenden besonderen Falle die notwendige Anleitung, für ihren Gebrauch wenigstens allgemeine praktische Winke zu geben. Einzelheiten müssen für den Artikel „Chemische Arbeitsmethoden" vorbehalten bleiben. Die besonderen Aufgaben der chemischen Technik bringen es mit sich, daß in deren Laboratorien viele Apparate benutzt werden, die in den wissenschaftlichen Laboratorien kaum vorgefunden werden oder hier auch ganz unbekannt sind. Dies gilt vornehmlich von Vorrichtungen, die der Verarbeitung größerer Mengen und der Reduktion der Arbeitszeit auf ein Mindestmaß dienen. Auch auf derartige spezielle Apparate kann hier keine Rücksicht genommen werden.

Endlich sei noch betont, daß das am Schlusse dieses Artikels gegebene Verzeichnis von Firmen durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht. Maßgebend für die Auswahl war lediglich die Verbreitung der von ihnen gelieferten Geräte und Apparate in den wissenschaftlichen Laboratorien. Wenn auch die größeren Firmen jeden beliebigen Apparat aus beliebigem Material liefern oder besorgen können, so empfiehlt es sich doch gelegentlich, besonders bei speziellen Wünschen und Neukonstruktionen, Abänderungen oder Verbesserungen, direkt mit einer Spezialfirma in Verbindung zu treten. Dies gilt vor allen Dingen für Apparate aus Platin und Quarz, aber z. T. auch für Gegenstände aus Glas, Porzellan und anderem Material. Es ist deshalb auch eine Reihe derartige Bezugsquellen genannt worden.

Im Text wird bei dem einen oder anderen

Apparate auch auf den besonderen Ursprungsort aufmerksam zu machen sein.

Die hier gegebenen Abbildungen sind rein schematisch gehalten und dienen lediglich zur ersten Orientierung über Konstruktion und Wirkungsweise der beschriebenen Apparate. Hinsichtlich aller Einzelheiten kann auch hier wieder auf die in der angeführten Literatur und in den Preislisten enthaltenen Abbildungen verwiesen werden, insbesondere bei komplizierteren Apparaturen, für die sich hier der Platz nicht erübrigen ließ.

1. Apparate zur Aufbewahrung von Stoffen. 1a) Für feste Stoffe und Flüssigkeiten. Der Zweck der vorstehend genannten Apparate[1]) ist die Verhütung eines Verlustes an aufzubewahrendem Stoff sowie der Verunreinigung oder Veränderung durch fremde Stoffe. Daraus ergeben sich die Eigenschaften, welche derartige Apparate besitzen müssen. Sie sollen den Stoff gegen die Umgebung tunlichst abschließen, auch darf das Material des Apparates selbst infolge mechanischer oder chemischer Entwickelung keine Veränderung des Aufzubewahrenden bewirken. Es handelt sich also um Gefäße aus einem Material von entsprechender Widerstandsfähigkeit. Obwohl für luftbeständige feste Stoffe auch solche Gefäße, die lediglich das Verschütten oder Verstauben sowie das Verschmutzen des Inhalts verhindern, brauchbar sind (Kisten, Schachteln, Beutel, Büchsen aus Holz, Pappe, Papier, Blech usw.), so ist doch das gewöhnliche Aufbewahrungsgefäß chemischer Stoffe allgemein die Flasche, die, ebenso wie feste Stoffe, auch Flüssigkeiten aufnehmen kann. Weithalsige Flaschen werden für feste Substanzen, enghalsige für Flüssigkeiten gebraucht (maßgebend ist der Gesichtspunkt einer bequemen Einfüllung und Entnahme). Von Wichtigkeit ist die Wahl eines geeigneten Verschlusses. Sehr häufig ist der Stopfen aus demselben Material, wie die Flasche selbst (Glas, Metall usw.). Durch sorgfältiges Einschleifen des Stopfens wird dann ein zuverlässiger Schluß gewährleistet. Am häufigsten sind eingeschliffene Glasstopfen auf Glasflaschen.

Diese Art des Verschlusses hat den Uebelstand, daß sich der Stopfen leicht festsetzt, wenn der Hals der Flasche (z. B. infolge Festhaltens mit der Hand) beim Aufsetzen des Stopfens wärmer war als letzterer. Man hilft sich dann in bekannter Weise durch gelindes Erwärmen des Halses, nötigenfalls in einer schwach leuchtenden Gasflamme (Vorsicht bei feuergefährlichem Inhalt der Flasche) oder durch Uebergießen heißen Wassers, unterstützt durch vorsichtiges Klopfen an den Stopfenrand (mit einem Holzhammer, seitlich und nach oben). Wenn der Hals durch den flüssigen Flascheninhalt benetzt war, ist die Gefahr des Festhaftens des Stopfens minimal. Eine Ausnahme findet bei solchen Flüssigkeiten statt, welche die Glassubstanz stark angreifen und eine chemische Verkittung der rauhen Oberflächen von Hals und Stopfen bewirken können. Hierzu gehören in erster Linie die wässerigen Lösungen der Alkalihydroxyde (auch Barytwasser), der Alkalicarbonate sowie anderer infolge von Hydrolyse alkalisch reagierender Alkalisalze (Cyanide usw.). Aehnliches tritt leicht bei Flaschen für feste Aetzalkalien ein, sobald Stäubchen der festen Substanz (die aus der Luft Wasserdampf anziehen und damit Tröpfchen sehr konzentrierter Laugen bilden) im Flaschenhalse hängen bleiben. Flaschen, deren Stopfen durch Verkittung mit Alkali „festgewachsen“ sind, sind fast immer verloren. Manchmal hilft Einstellen in verdünnte Säure; der Erfolg kann viele Wochen lang auf sich warten lassen. Ein sehr einfaches Mittel, das Festwachsen der Stopfen in solchen Fällen zu verhindern, ist das Ueberziehen mit einer dünnen Paraffinhaut (Eintauchen in geschmolzenes Paraffin); letztere wirkt als Schmiermittel und schützt gleichzeitig das Glas vor dem chemischen Angriff.

Auch ganz aus Paraffin bestehende Stopfen sind üblich. Zu deren Herstellung durch Guß existieren besondere Formen. Das einfachste Mittel ist jedoch bei Flaschen für alkalische Substanzen die Anwendung von Gummi-(Kautschuk-)Stopfen. Sie schließen tadellos und sind gegen Laugen recht beständig. Unbrauchbar sind sie bei stark oxydierenden, flüchtigen Stoffen, wie Salpetersäure, Brom usw., die den Kautschuk rasch zerstören bezw. brüchig machen, und bei vielen organischen Stoffen, die Kautschuk lösen oder deren Dampf sich im Kautschuk auflöst und ihn aufquellen läßt (Benzol). Durch Luft und Licht wird Kautschuk auch bei normalem Gebrauch mit der Zeit brüchig und bekommt Risse.

Bei organischen Substanzen werden auch vielfach Stopfen aus Kork angewendet, weniger zum Zwecke der dauernden Aufbewahrung als für vorübergehenden Abschluß. Korkstopfen sind jedenfalls der billigste Verschluß, sofern es sich nicht um sehr weite Oeffnungen handelt. Durch gelindes Pressen werden gute Korkstopfen plastisch und geben dann einen recht guten Verschluß, wenn man tadellose Exemplare ohne Längsporen aussucht. Zum Pressen dienen besondere Korkpressen. Hin- und Herrollen unter gelindem Druck, z. B. unter dem Fuß, leistet dieselben Dienste und wirkt auch gleichmäßiger. Alkalische Flüssigkeiten, Säuren, oxydierende Substanzen und viele andere Stoffe greifen Kork stark an.

Als Ersatz für Kork kommt, namentlich zum Verschließen der weiten Oeffnungen großer Flaschen und Töpfe (Spunde), immer mehr der Kunstkork (aus Korkabfällen mit Hilfe eines

[1]) Auch einfachste Vorrichtungen bezw. Gegenstände, die einem bestimmten chemischen Zwecke dienen, sollen als Apparate bezeichnet werden.

Bindemittels hergestellt) in Gebrauch. Er zeichnet sich durch große Dichtigkeit vorteilhaft aus, steht aber dem Naturkork an Plastizität weit nach. Die Angreifbarkeit ist dieselbe.

So wie die rauhen Schliffflächen an Hals und Stopfen von alkalischen Flüssigkeiten angegriffen werden, unterliegen auch blanke Glasflächen einem deutlichen, wenn auch etwas langsameren Angriff. Abgesehen von den Alkalilaugen und den alkalisch reagierenden Lösungen von Alkalisalzen ist dies in besonders hohem Grade bei wässerigen Lösungen von Ammoniak und Schwefelammonium zu beobachten. Die hierbei eintretende Verunreinigung der Lösungen durch Kieselsäure (Silikate) kann für manche genaueren analytischen Verfahren verhängnisvoll werden. Gegen diesen Uebelstand ist als sehr wirksames Mittel das Paraffinieren des ganzen Flascheninnern zu empfehlen. Man erwärmt die Flasche mit etwas Paraffin gleichmäßig bis über die Schmelztemperatur des letzteren, läßt die Flüssigkeit die ganze Wand gleichmäßig benetzen, schüttet den Ueberschuß heraus und läßt unter fleißigem Drehen die Flasche erkalten. Solche Ueberzüge halten jahrelang. Mit gutem Erfolge werden sie auch dann angewandt, wenn die Substanz durch die gelöste Glassubstanz nicht gerade wesentlich verunreinigt ist, aber doch durch die katalytische Wirkung des aufgenommenen Alkalis chemisch verändert wird. So verhindert man z. B. durch Paraffinieren der Flaschen die Selbstzersetzung des hochprozentigen Wasserstoffperoxyds (Perhydrols).

Die Anwendung von Glasgefäßen ohne Schutz verbietet sich selbstverständlich vollkommen da, wo auch spurenweise Verunreinigung durch gelöstes Gefäßmaterial vermieden werden muß, z. B. bei der Aufbewahrung der hochroten Lösung kolloiden Goldes, oder wo die Verunreinigung für den Verwendungszweck zu groß wird, wie z. B. bei hochkonzentrierten Vorratslösungen reinsten Natriumhydroxyds für maßanalytische Zwecke, oder endlich bei Flußsäure und leicht löslichen festen bezw. gelösten Fluoriden, die Glas rapide angreifen und auflösen. Man wählt dann womöglich Flaschen aus anderem Material, für Flußsäure z. B. am besten Platin, als billigere Surrogate Guttapercha (auch Kautschuk), wohl auch Blei, die Stopfen natürlich aus dem gleichen Material. Für starke Laugen haben sich Flaschen aus Reinnickel sehr bewährt.

Metallflaschen können auch dann angebracht sein, wenn wegen großer Schwere des Inhalts bei weniger widerstandsfähigem Material eine Zertrümmerung (besonders beim Transport großer Mengen) zu befürchten ist. Das ist beim Quecksilber der Fall, das daher in eisernen Flaschen versandt wird. Das Eisen wird dabei vom Quecksilber nicht merklich gelöst.

Zur Aufbewahrung lichtempfindlicher Stoffe können Flaschen mit lichtundurchlässiger Hülle (schwarzes Papier, Pappe, Metall) dienen; noch einfacher wählt man Flaschen aus durchsichtigem Material, das nur die wirksamen Spektralgebiete (meist die kurzwelligen) absorbiert. Dafür ist braunes Glas geeignet. Aus diesem werden auch für Arbeiten mit lichtempfindlichen Stoffen alle möglichen Geräte hergestellt, z. B. Röhren, Becher, Gläser, Exsikkatoren (s. weiter unten) usw.

Flaschen, deren Inhalt ätzende oder sonstwie stark wirkende Dämpfe abgibt (rauchende Salpetersäure, Brom usw.), oder sich durch besonders große Flüchtigkeit oder intensiven Geruch auszeichnet (Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium), versieht man vielfach auch mit einem zweiten Verschluß in Gestalt einer über den Stopfen greifenden, auf den Hals der Flasche aufgeschliffenen Glaskappe.

Substanzen, aus denen sich Gase oder Dämpfe mit einem nur wenig höheren Druck, als dem atmosphärischen, entwickeln, bewahrt man in Flaschen mit Druckverschluß auf. Je nach dem Einzelfall wird man dafür Vorrichtungen zum Aufpressen des Stopfens mittels Verschraubung oder das Prinzip der Selterswasserflasche mit Gummidichtung (Ausgießen des Inhalts) oder endlich das Siphonprinzip (Entnahme der Flüssigkeit unter Druck) wählen können. Kommen höhere Drucke in Frage, so werden die bei den kondensierten Gasen zu nennenden Apparate anzuwenden sein. Empfehlenswert ist bei etwas größerem Ueberdruck eine die Sicherheit erhöhende Umkleidung der Flasche mit einem eng anliegenden Geflecht aus festem Material (Rohrgeflecht, Drahtnetz).

Häufig ist eine dauernde Kommunikation des Flascheninhaltes mit der Atmosphäre unerläßlich. Das ist dann der Fall, wenn entweder der Inhalt bei Luftabschluß verdirbt (Lackmuslösungen) oder der Verwendungszweck im Interesse der Bequemlichkeit und Zeitersparnis Entnahme von Material in kurzen Perioden erfordert (Verbindung der Vorratsflasche mit einer Zulaufbürette für maßanalytische Arbeiten).

In jedem Falle wird der Inhalt dann gegen unerwünschte Beimischungen zu schützen sein. Den atmosphärischen Staub schließt man durch Verstopfen der fraglichen Oeffnungen mit einem noch genügend lockeren Wattebausch aus. Kommt es darauf an, gasförmigen Bestandteilen der Atmosphäre den Zutritt zu verwehren, so muß vor die Stellen der Kommunikation mit der Umgebung ein geeignetes Absorptionsmittel geschaltet werden. Liegt z. B. eine Anordnung, wie die in Figur 1 dargestellte, vor (Vorratsflasche mit

Zulaufbürette), und will man lediglich das atmosphärische Kohlendioxyd ausschließen (bei Titrationen mit Alkalilaugen oder Barytwasser), so braucht man, statt die hier wiedergegebene Form des Apparates zu wählen, nur auf die Oeffnungen O_1 und O_2 je ein Rohr mit Natronkalk aufzusetzen. Wird dann die Bürette B bei geschlossenem Hahne H_2 durch Oeffnen des Hahnes H_1 von der

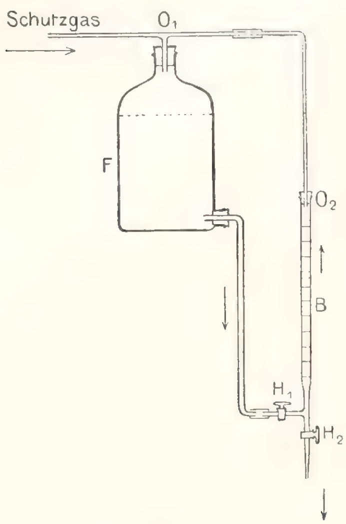


Fig. 1.

Flasche F aus mit der Titrierflüssigkeit gefüllt, so gibt die dabei in O_1 einströmende Luft an den vorgeschalteten Natronkalk ihr Kohlendioxyd ab. Bei der Titration selbst, bei der H_1 geschlossen ist, und die Flüssigkeit durch H_2 abgelassen wird, strömt dagegen durch O_2 Luft in die Bürette, aber gleichfalls durch Absorption im dort vorgelegten Natronkalkrohr von Kohlendioxyd befreit.

Umständlich wird dieses Verfahren, wenn der Sauerstoff der Luft (allein oder gleichzeitig mit dem Kohlendioxyd) ferngehalten werden soll. Absorptionsmittel sind wegen der großen Menge des zu Absorbierenden zu rasch erschöpft, auch wesentlich unbequemer im Gebrauch. Daher empfiehlt sich in solchen Fällen (Lösungen von Ferrosalzen, Sulfidlösungen usw.) eine Schutzatmosphäre aus einem geeigneten Gase (Wasserstoff, Stickstoff, gelegentlich auch einfach Leuchtgas). Die Anordnung ist nach Figur 1 ohne weiteres verständlich. Der Apparat bleibt dauernd unter dem Ueberdrucke des einem Gasbehälter oder Gasentwickelungsapparate zu entnehmenden Schutzgases, so daß Luft nicht eindringen kann. Die für den Schutz gegen das Kohlendioxyd geeignete einfachere Anordnung kann natürlich auch zum Trockenhalten wasserfreier Flüssigkeiten dienen. Statt der Rohre mit Natronkalk setzt man dann solche mit Chlorcalcium oder sonst einem Trockenmittel auf. Auch Ausgußflaschen mit trocken zu erhaltendem Inhalte, den man aus irgendeinem Grunde nicht luftdicht abschließen will, wird man mit einem durch den Stöpsel geführten Trockenrohr versehen.

Größere Mengen fester Stoffe werden, falls nicht besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich sind, in weithalsigen Steinguttöpfen aufbewahrt, deren Oeffnung durch flache Korkstopfen (Spunde) verschlossen wird. Soll ein luftdichter Verschluß bewirkt werden, so werden diese Stopfen durch Aufgießen von Harz, Wachs oder Paraffin abgedichtet. Zum Aufbewahren größerer Flüssigkeitsmengen dienen Glasballons, der bequemeren Handhabung halber in Weidenkörbe eingesetzt. Zum Verschluß werden je nach der Art des Inhalts Kork- oder Glas- bzw. Steingutstopfen benutzt. Größere Mengen destillierten Wassers hebt man in Töpfen oder Bottichen aus Steingut auf. Kommt es darauf an, Stoffe in einer für die Betrachtung besonders geeigneten Weise aufzubewahren, ohne daß sonst von ihrer Substanz Gebrauch gemacht wird (besonders schöne oder merkwürdige Kristalle, Demonstrationspräparate), so kann man sie in dauernd hermetisch zugekittete oder besonders gut abgedichtete Gefäße (Schaugläser, Schaukästen) einschließen, am besten solche mit planparallelen Wänden. Auch Glocken oder Schalen aus durchsichtigem Material werden hierfür benutzt. Finden Glasstopfen zum Abschluß solcher Gefäße Verwendung, so vergießt man sie zweckmäßig noch mit Paraffin oder einem anderen geeigneten Dichtungsmittel, namentlich dann, wenn der Inhalt sich an der Luft irgendwie verändert, und die Herstellung wirklicher Dauerpräparate beabsichtigt ist.

1b) Für Gase (bei Zimmertemperatur und Normaldruck gasförmige Stoffe). Will man kleine Mengen von Gasen (etwa zur analytischen Untersuchung) aufheben, so fängt man sie in Gefäßen auf, die zweckmäßig mit Zu- und Abflußeinrichtung versehen sind (um das Gas nach Bedarf wieder aus dem Gefäß entnehmen zu können). Zum Abschluß können Schläuche und Quetschhähne oder besser sorgfältig eingeschliffene Glashähne dienen. Die Form des Gefäßes ist an sich gleichgültig; nur dann, wenn das Gefäß zum Zwecke der Gasprobenahme vorher evakuiert werden soll, ist eine dem äußeren Druck sicher standhaltende Form zu wählen. Häufig wird man aber das Gas über einer das Auffanggefäß vorher ausfüllenden Sperrflüssigkeit sammeln (näheres siehe bei Cl. Winkler, Technische Gasanalyse, Leipzig, Arthur Felix, 1901).

Wenn das Gas sehr lange aufbewahrt werden soll, so empfiehlt sich als zuverlässigste Art des Verschlusses das Zuschmelzen der Gefäße.

Soll die abgeschlossene Gasmenge zu dauernder Entnahme dienen (Vornahme

chemischer Reaktionen im Strome eines bestimmten Gases, Reaktionen durch Ueberleiten oder Einleiten des Gases), Herstellung einer Schutzatmosphäre (s. S. 376), so benutzt man zur Aufbewahrung einen Gasometer.

Das Prinzip dieses Apparates erläutert die Figur 2. Das eigentliche Gasometergefäß

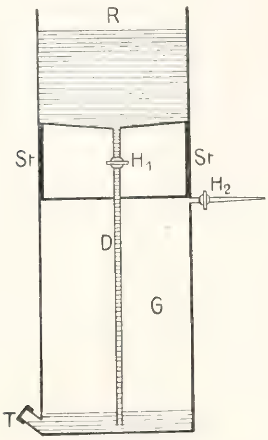


Fig. 2.

G wird zunächst bei geöffnetem Hahne H_2 vom Reservoir R aus durch den Hahn H_1 und das Druckrohr D mit der Sperrflüssigkeit (gewöhnlich Wasser) gefüllt. Tritt letztere beim Hahne H_2 (soll am höchsten Punkte des Gasometergefäßes sitzen; nötigenfalls muß der Gasometer zweckentsprechend geneigt werden, damit keine Luftreste in G zurückbleiben) aus, so werden H_2 und H_1 geschlossen, die den Tubus T bedeckende Verschlußkappe abgeschraubt und das Gas nun entweder durch H_2 eingeleitet, wobei das verdrängte Sperrmittel aus T abfließt, oder das Gasentbindungsrohr der Gasquelle (bei geschlossenem H_2) durch T eingeführt, wobei wiederum die verdrängte Flüssigkeit bei T entweicht. Beginnen bei T auch Gasblasen zu erscheinen, so ist der Gasometer gefüllt; T (und eventuell vorher H_2) werden wieder verschlossen, und der Gasinhalt nach gehörigem Auffüllen von Sperrflüssigkeit in R durch Oeffnen von H_1 unter Druck gesetzt. Die Entnahme erfolgt nunmehr natürlich bei H_2. St-St sind Stützen, auf denen das Reservoir R ruht.

Die in Figur 2 schematisch dargestellte Anordnung liegt allen Gasometerformen mit ganz starren Wänden zugrunde. Im einzelnen findet man zahlreiche Varianten. Das Druckrohr D ist häufig mehr peripher angebracht, während sich zentral ein drittes Hahnrohr befindet, das unmittelbar unter der oberen Fläche (Deckel) von G mündet. Aus diesem Rohr läßt man dann bei der Füllung des Gasometers mit der Sperrflüssigkeit die Luft entweichen (statt aus H_2). Außerdem sitzt in der Regel H_2 mit einem Kniestück oben auf G auf, und dann wird zweckmäßig das verjüngte Schlauchansatzstück beweglich (um eine vertikale Achse drehbar) gemacht. Besteht der Gasometer aus undurchsichtigem Material (Metallblech), so wird er meist mit einem Wasserstandsrohr versehen, an dem der Füllungsgrad ersichtlich ist. Praktischer als Metallgasometer, deren gelegentliches Undichtwerden recht lästig ist, sind Gasometer aus Glas, schon wegen des bequemeren Einblicks in den Füllungszustand. Das Druckrohr kann dann in einen aufgekitteten Metalldeckel eingelötet oder eingeschraubt sein und ein gleichfalls gläsernes Reservoir tragen; desgleichen ist dann der Tubus, wenigstens teilweise, aus Glas. Zu dessen Sicherung gegen Beschädigungen empfiehlt sich der Einbau des Gasometers in einen Metallfuß. Sollen Gase aufbewahrt werden, die Metallteile angreifen, so können auch sämtliche Gasometerteile aus Glas gefertigt werden; Druckrohr nebst Reservoir, Gasauslaßrohr und Tubusverschluß werden dann in das Gasometergefäß eingeschliffen. Solche Gasometer sind am leichtesten rein zu erhalten und ermöglichen die beste Kontrolle.

Auf einem anderen Prinzip beruhen die Glockengasometer. Sie gleichen in der Konstruktion den in Gasanstalten üblichen Gasometern, bei denen das Gas unter dem Drucke einer schweren, unten offenen Glocke steht, deren Gewicht nur in völlig untergetauchtem, nicht aber in gehobenem Zustande (oder umgekehrt) ausbalanciert ist. Daraus ergibt sich eine Aenderung des Gasdrucks mit dem Füllungsgrade. Auch diese läßt sich jedoch nötigenfalls kompensieren (ein Verfahren hierzu wurde von F. W. Küster[1]) angegeben).

In Gasometern lassen sich nun aber nur relativ kleine Mengen von Gasen aufspeichern, wenn die Dimensionen der ersteren nicht unpraktisch groß werden sollen. Will man bei beschränktem Raume größere Gasmengen aufbewahren, so muß man diese notwendigerweise unter höheren Druck setzen. Die permanenten Gase, die bei Zimmertemperatur unter beliebigen Drucken gasförmig bleiben, bieten auch hier relativ ungünstige Verhältnisse, da der Druck aus praktischen Gründen selten auf mehr als 100 bis 125 Atmosphären gesteigert wird. Immerhin lassen sich dann in schmiedeeisernen Flaschen (Bomben) von noch handlicher Größe einige Kubikmeter Gas von Atmosphärendruck in komprimiertem Zustande aufbewahren. Komprimierter Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, auch komprimierte Luft, kommen in solchen Gasflaschen massenhaft in den Handel. Die Flaschen werden natürlich vor der Füllung

[1]) Beiträge zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren, Z. f. anorg. Ch. 42, 453 (1904).

auf noch viel höhere Drucke geprüft. Viel ungünstiger liegen die Verhältnisse bei solchen Gasen, die sich auch bei Zimmertemperatur durch Druck verflüssigen lassen. Wegen der hierbei eintretenden bedeutenden Volumverkleinerung lassen sich dann (als Flüssigkeit) viel größere Mengen Gas in Bomben gleicher Größe unterbringen. Von verflüssigten Gasen dieser Art sind vor allen Dingen Kohlendioxyd und Chlor im Handel erhältlich.

In sehr voll (oder zu voll) gefüllten Flaschen können bei unzulässig starker Erwärmung („Kohlensäurebomben" in der heißen Sommersonne oder am heißen Ofen) Drucke entstehen, denen die Bombe nicht standhält, so daß Katastrophen eintreten können.

Leichter kondensierbare Gase können auch in gläsernen Druckflaschen (Siphonprinzip) verflüssigt und in Verkehr gebracht werden (Aethylchlorid).

Will man aus der Bombe das (nur komprimierte oder auch verflüssigte Gas) unter bestimmtem, konstantem und gemessenem, niederem Drucke entnehmen, so muß ein Reduzierventil angeschlossen werden, das den Zufluß des Gases aus der Flasche automatisch unterbricht oder einschränkt, wenn der Druck des ausströmenden Gases die gewünschte Höhe übersteigt.

Auch „permanente" Gase lassen sich in verflüssigtem Zustande vorübergehend aufbewahren. Dabei liegt ihre Temperatur natürlich dauernd weit unter Zimmertemperatur, und es kommt darauf an, die Aufnahme von Wärme aus der Umgebung möglichst zu verhindern. Das geschieht, z. B. bei der neuerdings in großen Mengen gewonnenen flüssigen Luft, durch Anwendung besonderer Gefäße, deren Wandung die Wärme praktisch überhaupt nicht leitet und auch nur eine minimale Wärmeeinstrahlung gestattet. Die Verdampfung des flüssigen Gases ist unter diesen Umständen sehr unbedeutend, und die Flüssigkeit hält sich trotz des großen Temperaturunterschiedes gegen die Umgebung recht lange. Gefäße der genannten Art sind die Weinholdschen (Dewarschen) Gefäße, bei denen der die kalte Flüssigkeit aufnehmende Innenraum J (Figur 3) durch einen evakuierten Mantel M von der Umgebung getrennt ist (daher auch Vakuumgefäße genannt). Noch besser wirken drei- oder vierwandige Gefäße, die noch von einem zweiten Vakuummantel (am oberen Rande mit dem ersten verschmolzen) umhüllt sind. Einen vortrefflichen Schutz gegen die Wärmestrahlung erzielt man durch blanke Versilberung der Innenflächen des Vakuummantels. Die Vakuumgefäße werden in den verschiedensten Formen (Zylinder, Becher, Schalen, Flaschen) hergestellt und vertragen auch den Bahntransport in geeigneter, weicher und doch stabiler Umhüllung, die gleichzeitig ein unbeabsichtigtes Verschütten des Inhalts verhindern soll, vortrefflich. Selbstverständlich müssen Vakuumgefäße stets offen aufbewahrt und versandt werden, damit das dauernd absiedende Gas entweichen kann. Bei unvorsichtigem Ausgießen der kalten Flüssigkeit springt leicht der obere Rand der Vakuumgefäße; man kann dem durch Schutzkappen vorbeugen oder dadurch, daß man die Flüssigkeit nicht ausgießt, sondern auspumpt (mit Druckballvorrichtung).

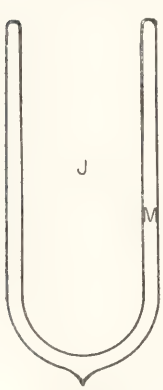


Fig. 3.

2. Apparate zur Erzeugung von Stoffen beim Gebrauch. Bei diesen Apparaten handelt es sich um die Entwickelung von Gasen unmittelbar vor ihrer Verwendung. Gerade die im vorigen Abschnitt erörterten Schwierigkeiten bei der Aufbewahrung größerer Mengen gasförmiger Stoffe lassen es häufig wünschenswert erscheinen, um kostspielige Apparaturen zu vermeiden, das betreffende Gas nicht fertig aufzubewahren, sondern durch chemische Reaktionen erst im Bedarfsfalle herzustellen. Dies gilt ganz besonders von Gasen, die im komprimierten oder verflüssigten Zustande entweder überhaupt nicht erhältlich (Schwefelwasserstoff) oder doch unverhältnismäßig teuer sind (Kohlendioxyd, Wasserstoff) oder endlich in kondensiertem Zustande unerwünschte Eigenschaften zeigen (Explosivität des flüssigen Acetylens). Praktische Gründe (Bequemlichkeit und Sauberkeit) können bei größerem Bedarf die Verwendung kondensierter Gase selbst bei relativ höherem Preise als das zweckmäßigere Verfahren erscheinen lassen (Chlor).

Die Gasentwickelungsapparate, in denen gasförmige Stoffe durch chemische Reaktion zwischen festen oder flüssigen Reagentien gewonnen werden, sind nach zwei verschiedenen Hauptprinzipien konstruiert. Bei der einen Art wird, wenn eine bestimmte Menge Gas entstanden ist, das eine Reagens automatisch aus dem Reaktionsraume entfernt und zwar samt dem anderen Reaktionsprodukt (das eine Reaktionsprodukt ist ja das Gas); erst dann, wenn von dem Gasvorrat etwas verbraucht wird, erfolgt erneuter Zutritt des „beweglichen" Reagens. Die andere Art ist dadurch charakterisiert, daß die einmal zugetretene Menge des beweglichen Reagens praktisch vollkommen verbraucht wird, und auch das andere Reaktionsprodukt im Reaktionsraume verbleibt; es reguliert

sich hier selbsttätig entsprechend der Gasentnahme der Zufluß des „beweglichen" Reagens. Beide Prinzipien haben ihre Vorzüge. Das erstgenannte gestattet die Konstruktion sehr kompendiöser, bequem zu handhabender Apparate, das zweite zeichnet sich durch vortreffliche, viel rationellere Ausnutzung der Reagentien und nicht minder gute automatische Regulierung aus. Das bewegliche Reagens ist stets das flüssige (eins der Reagentien muß ja flüssig sein, da feste Stoffe miteinander unter gewöhnlichen Bedingungen in der Regel nicht reagieren), das „ruhende" kann fest oder flüssig sein.

Bei Apparaten der zweiten Art kann auch das feste Reagens portionsweise zugefügt werden, während das flüssige ruht. Eine etwaige automatische Regulierung bewirkt hier aber eine sozusagen stoßweise verlaufende Reaktion, während sonst, wenn die Flüssigkeit das bewegliche Reagens ist, die Reaktion entweder praktisch kontinuierlich verläuft, nur mit verschiedener Geschwindigkeit, oder doch in sehr kleinen und häufigen Reaktionsstößen. Die genannte Verschiedenheit wird an einem praktischen Beispiel klar werden. Zur Gewinnung von Acetylen (besonders für die Leuchttechnik, aber auch fürs Laboratorium) wird teils das in den Acetylenlaternen angewandte Prinzip des Auftropfens von Wasser auf das feste Calciumcarbid benutzt, wobei der Zufluß des Wassers einerseits allerdings durch die Oeffnung des Zulaufventils, andererseits aber auch durch den Gegendruck des entwickelten Gases reguliert wird; teils wird auch in ein mit Wasser gefülltes Glockengasometer in kürzeren oder längeren Intervallen (je nach Bedarf) Calciumcarbid in bestimmten Portionen eingebracht. Beide Verfahren haben das Gemeinsame, daß das hinzukommende Reagens (im ersten Falle das Wasser, im zweiten das Carbid) vollkommen aufgebraucht wird. Das langsam auftropfende Wasser bewirkt eine fast stetige, jedenfalls nur wenig schwankende Reaktionsgeschwindigkeit, während beim Einbringen der Carbidportion momentan ein sehr heftiger Reaktionsstoß erfolgt, sodann aber bis zum nächsten Zusatze Ruhe herrscht.

Für chemische Zwecke kommen nur Flüssigkeiten als „bewegliche" Reagentien in Frage.

Das oben genannte erste Prinzip ist das des Kippschen Gasentwickelungsapparates. Es ist an der Hand der Figur 2 leicht zu verstehen.

Man denkt sich den Gasometerraum G teilweise mit dem auf einer etwas erhöhten Unterlage befindlichen festen Reagens, R mit dem flüssigen Reagens gefüllt; H_1 stehe offen. Wird dann H_2 geöffnet, so fließt die Flüssigkeit aus R nach G und reagiert dort mit dem festen Stoffe. Wird nun H_2 ganz oder teilweise geschlossen, so wird die Flüssigkeit von dem sich entwickelnden Gase ganz oder teilweise aus G wieder nach R zurückgedrückt und gibt das feste Reagens vollständig oder zum Teil frei. Bei erneutem (oder stärkerem) Oeffnen von H_2 wiederholt sich das Spiel. Aus praktischen Gründen ist der Raum G beim Kippschen Apparat in zwei übereinanderliegende, durch eine enge Einschnürung (durch die D hindurchgeht) verbundene Abteilungen geteilt; ferner sitzt H_2 in einem weiten Tubus, durch den das feste Reagens in die obere Abteilung von G eingebracht werden kann. Die untere Abteilung von G dient zur Aufnahme des beim Zurückdrücken der Flüssigkeit durch „Nachentwickelung" entstehenden Gases. Ein Tubus am Boden ist gleichfalls vorhanden und dient zur Entleerung verbrauchter Reaktionsflüssigkeit.

Einfache Gasentwicklungsapparate erhält man, wenn man die Flüssigkeit nicht aus einem erhöhten Reservoir von oben her, sondern durch T seitlich eintreten läßt. Das feste Reagens kann auf einer Unterlage aus Ton-, Porzellan- oder Glasscherben usw. untergebracht werden. Das Gefäß G kann dann eine gewöhnliche, unten tubulierte Flasche sein, in deren Halsöffnung H_2 mit einem Stopfen eingesetzt wird. Als Reservoir dient eine zweite gleichartige Flasche. Der Zulauf erfolgt durch einen Schlauch, der die in die Tuben beiderseits einzusetzenden Röhren verbindet. Reguliert wird der Druck des entwickelten Gases einfach durch die Stellung des Reservoirs gegenüber G der Höhe nach.

Im Prinzip ändert sich nichts, wenn das feste Reagens in einer entsprechend geformten Glocke, einem Zylinder oder einem anderen, unten offenen Gefäße untergebracht wird, das in die in einem weiteren, oben offenen Gefäß befindliche Reaktionsflüssigkeit untergetaucht wird. In der Glocke usw. sitzt oben der Gasauslaßhahn. (Angewandt z. B. im Döbereinerschen Feuerzeug für die Entwickelung von Wasserstoff.) Wenn sich das innere Gefäß mit Gas füllt, tritt die Flüssigkeit nach außen, um erst bei Gasentnahme nach innen zurückzukehren.

Alle Gasentwickelungsaparate, bei denen die Flüssigkeit von unten her zum festen Reagens zutritt, haben den gemeinsamen Uebelstand, daß die spezifisch schwerere Lösung des Reaktionsproduktes, die natürlich unten liegen bleibt, bei jedem neuen Emporsteigen der Flüssigkeit vorantritt, während die obersten Flüssigkeitsschichten niemals vollständig ausgenützt werden. Die Durchmischung ist eben unvollkommen, und wäre sie vollkommen, dann würde unter Umständen eine für die Geschwindigkeit der Reaktion ungünstige Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit resultieren. Der genannte Uebelstand ist also ein prinzipieller Mangel der ganzen Konstruktion. Es hat darum nicht an Versuchen gefehlt, durch Modifikationen der Apparate für den Zutritt stets frischer Flüssigkeit zum Reagens zu sorgen. Es sind vor allem hier die Konstruktionen von R. Finkener und von Th. W.

Richards[1]) zu nennen. Bei ersterer befindet sich das feste Reagens über dem Flüssigkeitsniveau (wenn innen und außen Atmosphärendruck herrscht). Es muß also die Flüssigkeit durch einen höheren Druck zum Aufsteigen veranlaßt werden. Sie kann mithin nicht einfach mit der Atmosphäre kommunizieren, und es muß für dauernde Erhaltung des Ueberdrucks gesorgt werden, was unbequem ist. Beim Aufsteigen gehen die obersten Schichten der Flüssigkeit voran, während im Verlaufe der Reaktion die verbrauchte Flüssigkeit zu Boden sinkt. Die zu zweit genannte Konstruktion löst die gleiche Aufgabe in viel einfacherer Weise. Sie beruht auf dem Glokkenprinzip. Die Glocke reicht aber nicht bis beinahe auf den Boden des äußeren Gefäßes, sondern endet schon sehr hoch, so daß gerade die oberen Schichten der Flüssigkeit in sie von unten eintreten. Die feste Substanz liegt in einem siebartig durchlöcherten Trichter, durch dessen bis zum Boden gehendes Rohr die verbrauchte Flüssigkeit zu Boden fließt. Eine vollständige Trennung beider Flüssigkeiten ist selbstverständlich auch hier nicht möglich. Auch ist der Apparat nur für kleinere Mengen berechnet und dürfte sich kaum für größere, stationäre Anlagen eignen, deren Bestandteile man nur möglichst selten auseinandernehmen will (wie z. B. für Schwefelwasserstoffentwickelung mit ihren Unannehmlichkeiten bei einer Neufüllung).

Für stationäre Anlagen ist das einzig rationelle Prinzip das der zweiten eben genannten Hauptgruppe. Hier befindet sich das feste Reagens in einer den tiefsten Teil des Systems bildenden (nötigenfalls sehr großen Vorratsflasche, die eine Vorrichtung zum Abziehen der Ablauge besitzt. Die Reaktionsflüssigkeit tritt von oben her unter einem erheblichen hydrostatischen Drucke durch ein ausgezogenes Tropfrohr zu. Die Geschwindigkeit des Zutropfens reguliert sich automatisch entsprechend der Gasentnahme. Wegen der unvermeidlichen Nachentwickelung (die ganze zugelaufene Menge bleibt ja dauernd mit dem festen Reagens in Berührung) muß eine Rücksteigeflasche eingeschaltet werden, die auch einen etwaigen größeren Gasüberschuß aufnehmen kann. Für die Entwickelung von Schwefelwasserstoff, bei der aus naheliegenden Gründen eine möglichst lange Betriebsdauer mit einer einzigen Füllung wünschenswert ist, hat sich der nach vorstehendem Prinzip gebaute Apparat von F. W. Küster[1]) vortrefflich bewährt. Eine ähnliche Konstruktion rührt von W. Ostwald[2]) her. Die Einrichtung des Küsterschen Apparates wird aus der Figur 4 leicht verständlich. Für den praktischen Gebrauch ist zu beachten, daß die Reaktion zwischen Salzsäure und Schwefeleisen in der Winterkälte merklich träger wird, was zu mangelhafter Funktion des Apparates führen kann. Es ist also für angemessen hohe Temperatur (Zimmertemperatur) zu sorgen. Dasselbe Prinzip läßt sich natürlich auch für die Entwickelung vieler anderer Gase anwenden, mit zweckmäßigen Modifikationen auch für die Einwirkung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten.

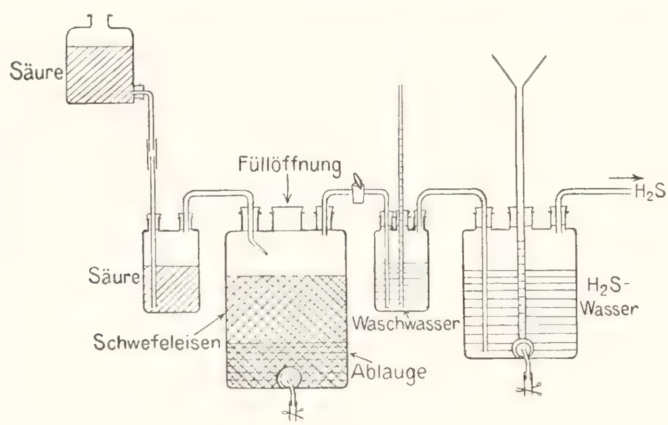


Fig. 4.

Sehr bequem, wenn auch in der Anwendung auf nur wenige Fälle beschränkt, sind elektrolytische Gasentwickelungsapparate. Reinen Wasserstoff (ebenso Sauerstoff) kann man z. B. sehr einfach nach dem Glockensystem erhalten, wenn man in eine Glocke die eine Elektrode einführt (von oben oder von unten), und zwar so, daß bei fast vollständiger Füllung der Glocke mit dem Gase der Flüssigkeitsspiegel unter die Elektrode reicht, und der elektrolysierende Strom damit von selbst unterbrochen wird. Die andere Elektrode legt man konzentrisch außen um die Glocke herum. Das Ganze hängt in einem weiteren Standglase; als Elektrodenmaterial dient Nickeldrahtnetz, zur Zuleitung im Bereiche der Flüssigkeit Nickel-

[1]) A convenient gas-generator, and device for dissolving solids. Amer. Chem. J. 20, 189 (1898).

[1]) Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat, J. f. pr. Chem. 48, 595 (1893).

[2]) Einige Laboratoriums-Apparate, Z. f. anal. Chem. 32, 184 (1892)

draht, als Elektrolyt starke Natronlauge. Die anzuwendende Stromstärke (und damit die erforderliche Spannung) richtet sich nach der gewünschten Gasstromgeschwindigkeit. Der Apparat ist fertig zu erhalten bei Gebrüder Ruhstrat, Göttingen. Das lästige Verspritzen von Laugetröpfchen verhindert eine auf den äußeren (!) Flüssigkeitsspiegel gegossene dünne Schicht von Paraffinöl.

3. Apparate zur Entnahme von Stoffen aus den Aufbewahrungsgefäßen. Feste Stoffe, die in Form von kleineren Kristallen oder feinem Pulver vorliegen, wird man in der Regel mit Hilfe von Löffeln (aus Horn, Glas, Porzellan oder Metall) oder Spateln (aus demselben Material) entnehmen, einzelne Stücke auch mit Zangen oder Pinzetten.

Die Wahl des Materials für das Gerät ergibt sich aus der Natur, insbesondere der Reaktionsfähigkeit des betreffendes Stoffes. Es gibt Substanzen, die durch minimale Reibung so stark elektrisch werden, daß sie auf Gegenständen aus Nichtleitern kaum liegen bleiben, sondern durch elektrostatische Abstoßung größtenteils auseinanderstäuben.

Die einfachste Form der Entnahme von Flüssigkeiten ist naturgemäß das Ausgießen oder das Abzapfen aus einer dicht über dem Boden des Vorratsgefäßes befindlichen Oeffnung (Tubus). Ihr Verschluß kann durch Hähne aus Glas oder aus Steingut (letzteres insbesondere bei großen Steingutgefäßen für destilliertes Wasser gebräuchlich) bewirkt werden — anderes Material für Hähne kommt hier weniger in Frage wegen nicht genügender Unangreifbarkeit — oder auch durch Glasröhren mit Gummischlauch und Quetschhahn (über die Hähne s. weiter unten). Sehr praktisch, z. B. für destilliertes Wasser, sind auch S-förmig gebogene Glasröhren, von deren senkrecht zueinander stehenden kurzen Schenkeln der eine durch den Bodentubus der Vorratsflasche geführt wird, während der andere dann, ebenso wie der lange Rohrteil, in einer der Tubusöffnung parallelen Ebene liegt. Die Entnahme erfolgt durch Drehen des Rohres um den eingeführten Schenkel. Um Flüssigkeiten tropfenweise zu entnehmen, bedient man sich der Tropfgläser, Flaschen mit Ausguß, in deren Stopfen sich zwei Rillen und in deren Hals sich ein Luftloch befindet. Durch die eine Rille tritt die Flüssigkeit langsam aus, durch die andere die das Luftloch passierende Luft in die Flasche ein. Viel benutzt werden Tropftrichter, an ein Hahnrohr angeblasene, birnenförmige Hohlgefäße, besonders zum Eintropfenlassen von Flüssigkeiten in geschlossene Gefäße (z. B. Destillierkolben). Entwickeln sich dabei in letzterem Gase, so biegt man zweckmäßig das untere Ende des Tropfrohres (nach dem Ausziehen) nach oben um, um ein spontanes Auslaufen des ganzen Rohrinhaltes zu verhüten. Um Flüssigkeiten tropfenweise zu entnehmen, kann man auch geeignet geformte Stechheber (z. B. einfach Pipetten, s. weiter unten) oder nach demselben Prinzip wirkende Tropfgläser mit Gummikappe benutzen. Auch Saugheber leisten gelegentlich gute Dienste, besonders bei der Entnahme ätzender Flüssigkeiten aus großen Vorratsgefäßen (Ballons).

Es ist selbstverständlich beim Ansaugen die nötige Vorsicht anzuwenden; am besten saugt man mechanisch mit Hilfe eines zusammengedrückten Gummiballs oder dgl. an. Es gibt auch Saugheber, bei denen Saugwirkung beim Hineinblasen ausgeübt wird.

Das Ausgießen ätzender usw. Flüssigkeiten aus schweren Ballons erfordert besondere Ballon-Kippvorrichtungen, mittels deren der in einen Metallkorb eingespannte Ballon mit diesem zusammen bequem und allmählich geneigt werden kann. Ein überraschend einfacher Heber zur Entleerung sehr voller Standgefäße usw. wird von der Firma Neugebauer in Wiesbaden, in noch einfacherer Form von O. E. Kobe, Marburg und Gießen, hergestellt. Das Prinzip beruht auf der lebendigen Kraft bewegten Wassers (wie z. B. das des „hydraulischen Widders"), noch unterstützt durch die Wirkung der Kapillarität.

Auch durch Eindrücken von Luft in den über der Flüssigkeit befindlichen Luftraum des Vorratsgefäßes unter gleichzeitigem Einsenken eines unter den Flüssigkeitsspiegel reichenden Rohres kann durch letzteres Flüssigkeit entnommen werden. Die Druckluft wird mit dem Munde oder mit Hilfe eines mechanischen Gebläses (z. B. eines Gummiballs) eingeblasen. Das Ausführungsrohr kann mit dem Einblasrohr konaxial verblasen oder davon getrennt, beide mit Stopfen oder Schliff in die Gefäßöffnung eingeführt sein.

Wir haben hier das Prinzip der Spritzflasche, eines der vom Chemiker am häufigsten gebrauchten Apparate. Zum Gebrauch für heiße Flüssigkeiten wird ihr Hals mit einem schlechten Wärmeleiter umwickelt (Korkplatten, Schnur, Docht).

Verwandt ist die Konstruktion der Druck-Zerstäuber, die zur Entnahme von Flüssigkeit in Form feiner Tröpfchen dienen, während bei den Saugzerstäubern ein Luftstrom, der über die obere Oeffnung eines in die Flüssigkeit eintauchenden Rohres hinwegstreicht, dort eine Luftverdünnung bewirkt, die Flüssigkeit somit zum Aufsteigen veranlaßt und dann als sehr feinen Nebel mitreißt.

Zur Entnahme sehr schwerer Flüssigkeiten (Quecksilber) bedient man sich zweckmäßig einer Art von Stechheber mit Hahn. Man saugt bis über den Hahn auf und schließt

diesen. Will man dann die Flüssigkeit tropfenweise auslaufen lassen, so muß der Hahn davon noch bedeckt bleiben. Die Auslauföffnung ist in Form einer ziemlich engen, längeren Kapillare zu wählen.

Wenn eine Flüssigkeit unter konstantem Drucke auslaufen soll, wird die bekannte Mariottesche Flasche verwandt, ebenso, wenn von dieser als Vorratsgefäß andere Gefäße bis zu konstanter Höhe gefüllt werden sollen.

Die Entnahme von Gasen gestaltet sich im Prinzip einfacher, ist aber in den Einzelheiten gleichwohl sehr mannigfaltig. Es kommt hierbei gewöhnlich darauf an, Gas in kontinuierlichem Strome von regulierbarer Geschwindigkeit zu entnehmen. Diesem Zwecke dienen die Hähne. Ein Hahn besteht aus der Hülse und dem Stopfen (Küken), der in ersterer konaxial sitzt; beide Teile tragen im einfachsten Falle je eine Bohrung, bei der Hülse aus zwei diametral gegenüberliegenden, getrennten Teilen bestehend, beim Stopfen geradlinig in Höhe der ersteren verlaufend. Die Bohrung in der Hülse führt zu den am eigentlichen Hahn sitzenden Anschlußrohren, die gewöhnlich mit zum Hahn gerechnet werden (Hahnrohr). Das Hahnrohrende, aus dem das Gas herausströmt, erhält oft eine für das Ansetzen von Schläuchen geeignete Form. Bei Hähnen für Leuchtgas sieht man meist Verdickungen kurz vor dem Ende, welche das Abspringen des Schlauches verhindern eventuell auch ein Festbinden ermöglichen sollen. Diese anscheinend nicht auszurottende Konstruktion ist ganz sinnwidrig, denn sie vereitelt die Verwendung von Anschlußschläuchen verschiedenen, insbesondere engeren Lumens und veranlaßt oft eine unzulässige Auftreibung und Dehnung der Schlauchwand. Viel besser sind stark verjüngte, spitz konische Schlauchstücke, auf denen die Schläuche vollkommen genügend fest sitzen. Will man sie überdies noch festbinden, was nur bei Entnahme von Gasen unter merklichem Ueberdrucke erforderlich ist, so können zu diesem Zwecke periphere Rillen im Schlauchstück angebracht werden. Für Wasserleitungshähne gilt übrigens Aehnliches; nur sind hier die Rillen wegen des höheren Druckes für das unentbehrliche Festbinden der Schläuche stets erforderlich (falls auch der Schlauch unter Druck gesetzt wird). Daß bei Entnahme von Gasen aus Kompressionsflaschen an dem eigentlichen Hahn zweckmäßig ein Druckreduzierventil angebracht wird, ist schon oben erwähnt worden.

Außer dieser einfachsten Hahnform gibt es noch sehr zahlreiche andere für besondere Zwecke. Hier sind vor allem zu nennen die Mehrweg- (Zweiweg-, Dreiweg- usw.) Hähne. Sie besitzen eine Gaszufluß- und mehrere Gasabflußröhren, so daß derselbe Gasstrom nach Bedarf nach verschiedenen Richtungen gesandt werden kann. Umgekehrt können aber auch derselben Leitung verschiedene Gase aus verschiedenen Behältern einzeln zugeführt werden, wenn man Abfluß- und Zuflußrohre vertauscht. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß hier eine gewöhnliche geradlinige Bohrung im Stopfen nicht ausreicht. Die Bohrung muß vielmehr an der dem einzelnen Rohr zugewandten Seite konisch oder ringförmig verbreitert werden, damit sie jenes auch bei der Einstellung auf die anderen Ableitungsrohre noch trifft. Ringförmige Kanäle am Stopfen werden auch benutzt, um von mehreren in dieselbe Hahnhülse mündenden Röhren je zwei oder noch mehr in verschiedenen Kombinationen zu verbinden (Wechselhähne, Einschalthähne). Die Bohrung kann auch T- oder Kreuzform haben oder im Bogen verlaufen. Bei Mehrweghähnen macht man auch von dem wichtigen Prinzip der Anbringung der Bohrungen in verschiedenen Niveaus Gebrauch. Die einzelne Leitung mündet dann in einen kreisrunden Kanal, von dem aus am Stopfen außen eine Längsrille bis in das Niveau der mehrfachen Leitungen führt. Hierher gehören auch die wegen ihres guten Schlusses geschätzten einfachen Hähne mit schräger Bohrung. Undichtigkeiten sind meist in peripherer Richtung längst zufälligen Schleifrillen zu beobachten; wenn nun Zuleitung und Ableitung in verschiedenen Niveaus liegen, sind derartige Mängel ohne Bedeutung. Hähne mit schräger Bohrung (Greiner und Friedrichs, Stützerbach, Thüringen) eignen sich vortrefflich auch zum Absperren von Flüssigkeiten. Mit zwei schrägen Bohrungen versehen, liefern sie gute Zweiweghähne.

Hähne mit einer an der Spitze des Stopfens austretenden, andererseits in geeigneter Höhe in seiner Außenfläche mündenden Bohrung sind die Schwanzhähne. Auch sie werden gleichfalls für Flüssigkeiten (z. B. an Büretten) benutzt und können zu Mehrweghähnen umgestaltet werden, wenn sie außerdem eine zur Ebene der ersteren senkrecht stehende zweite, geradlinige Bohrung erhalten (an gasanalytischen Apparaten vielfach in Gebrauch).

Sehr wichtig ist es, daß Hähne gut schliessen. Diesem Zwecke und gleichzeitig zur Vermeidung des Festsetzens dient das Schmieren der Hähne. Hierzu eignen sich Kohlenwasserstoffe und Fette, rein oder in Mischung, auch Mischungen von ersteren Schmiermitteln mit Wachs (Hahnenfett). Die Konsistenz muß zweckentsprechend gewählt werden. In besonderen Fällen (z. B. bei manchen Dämpfen oder Flüssigkeiten, die die erstgenannten Stoffklassen lösen)

können auch sonstige Schmiermittel von Nutzen sein, wie Glycerin oder eine Lösung von Rohrzucker in Glycerin, konzentrierte Schwefelsäure usw.

Undichtigkeiten haben meist ihren Grund in nicht genügend feinem und sorgfältigem Schleifen. Die Undichtigkeit kann sich peripher (von einer Mantelbohrung zur anderen) oder axial (in der Längsrichtung des Stopfens) bemerkbar machen. In letzterem Falle kann Luft eindringen oder Gas austreten, im ersteren ist der Verschluß zwischen den Leitungsabschnitten unvollkommen. Daß gegen periphere Undichtigkeit die Verlegung der Leitungszweige in verschiedene Niveaus gute Dienste leistet, wurde schon erwähnt. Stärkeres Eindrücken des Stopfens (z. B. durch Festbinden) hilft manchmal ebenfalls. Hierzu kann man auch das untere Hülsenende verlängern, zu einer Kugel (mit Abschlußhahn) umgestalten und diese evakuieren. Der Luftdruck preßt dann den Stopfen von oben fest in die Hülse ein.

Das beste Mittel gegen axiale Undichtigkeit sind Flüssigkeitsdichtungen. Hierzu dient Quecksilber, das noch mit einer Glas benetzenden Flüssigkeit, wie Glycerin, überschichtet wird. Die Dichtungsflüssigkeit wird entweder auf den Oberteil des Stopfens (in eine becherartige Verlängerung der Hülse nach oben) aufgegossen, die Hülse unten in Kugelform zugeschmolzen, oder in peripher verlaufende Kanäle eingebracht. In letzterem Falle läßt sich bei schrägen Bohrungen auch eine noch bessere Abdichtung in peripherer Richtung erreichen.

Reproduzierbarkeit der Einstellung und damit eine genau meßbare Regulierung des Gasstromes ermöglichen die Präzisionshähne. Ihr Griff trägt entweder eine Verlängerung mit einer Spitze, die auf einer feststehenden Skala spielt, oder eine Skala, die sich beim Drehen des Kükens gegen eine feststehende Marke verschiebt. Die Einstellung erfolgt entweder durch einfaches Drehen des Griffes mit der Hand oder durch eine der feineren Einstellung dienende Zahnradübertragung von einer Feinstellschraube mit einer zweiten Teilung auf der Peripherie aus.

Soll der Verschluß oder die Oeffnung eines Hahnes automatisch zu einer betimmten Zeit erfolgen, so kann man ihn in recht einfacher Weise mit einem Uhrwerk verbinden, z. B. mit dem Weckeraufzug einer Weckuhr, dessen Betätigung zur gewünschten Zeit den gewollten Effekt hat. Auch für besondere Fälle (Erlöschen einer Flamme, Versagen der Wasserleitung) sind automatische Absperrvorrichtungen angegeben worden.

Das Material, aus dem Hähne hergestellt werden, ist sehr mannigfach. Für Leuchtgas- und Wasserleitungen dienen allgemein Metallhähne (gewöhnlich Messing). Zu chemischen Zwecken werden meist Glashähne verwendet. Wo Metall sich verbietet und Glas seiner Zerbrechlichkeit wegen nicht ratsam scheint, werden gelegentlich auch Hähne aus Hartgummi gewählt. Gut bewährt haben sich Hähne mit Glashülse und Porzellanküken, die sich auch bei minimaler oder ganz fehlender Schmierung kaum festsetzen. Als Schmiermittel kann nötigenfalls Graphit dienen. Eine besondere Art von Hähnen sind die Quetschhähne, die zum vollständigen oder partiellen Verschluß von Gummischläuchen Verwendung finden. Man unterscheidet Druckquetschhähne und Schraubenquetschhähne. Erstere dienen in der Regel zu länger dauerndem Abschluß und nur kurzer Oeffnung von Schlauchleitungen. Der Schlauch wird dabei zwischen zwei durch Federkraft aneinandergepreßte Schenkel von flachem oder rundem Profil zusammengedrückt. Ein Druck auf die Enden der Schenkel gibt das Lumen des Schlauches wieder frei. Es ist klar, daß die Feder um so kräftiger gewählt werden muß, je dickwandiger der Schlauch ist.

Durch Schraubenquetschhähne läßt sich im Gegensatze zu den Druckquetschhähnen der Gasstrom dauernd beliebig regulieren. Der erforderliche Druck auf den Schlauch wird durch Zusammenschrauben zweier starrer Backen, von denen die eine an zwei Führungsstiften entlang bewegt wird, hervorgerufen.

Ist die untere Backe nur einseitig mit der Führung verbunden oder läßt sie sich leicht einseitig davon lösen, so kann der Quetschhahn vom Schlauche seitlich ganz abgenommen werden. Diese Modifikation ist die bei weitem bequemere.

Eine Kombination von Druck- und Schraubenquetschhahn erhält man durch Entfernung der Druckschenkel voneinander mit Hilfe einer allmählich anzuziehenden Stellschraube. Es gibt auch solche Hähne, bei denen die Schenkel von selbst auseinandergehen und dann bis auf die gewünschte Entfernung zusammengeschraubt werden.

Auch Vorrichtungen, um einfache Druckquetschhähne nach Belieben dauernd offen stehen zu lassen, sind angebracht worden.

Wenn Gasmengen, die einem Vorrats- oder Entwickelungsgefäße entnommen worden sind, nur vorübergehend abgesperrt werden sollen, benutzt man eine pneumatische Wanne. Diese besteht aus einem mit der Sperrflüssigkeit zu füllenden Trog (aus gepreßtem oder gekittetem Glas oder auch aus Metall), in dem eine „Brücke" hängt. Auf letztere wird das zuvor ebenfalls mit Sperrflüssigkeit gefüllte Auffangegefäß mit der Oeffnung nach unten gestellt. Das Gas wird von unten her durch Durchbohrungen der Brücke eingeleitet. Nach der Füllung mit Gas kann das Gefäß unter der Sperrflüssigkeit zugestopft und hierauf beiseite gestellt

werden. Pneumatische Wannen zum Auffangen über Quecksilber (Quecksilberwannen) werden aus Porzellan gefertigt, wobei auf möglichste Ersparnis an der teuren Sperrflüssigkeit Rücksicht genommen wird.

Während die Hähne dem strömenden Medium in beiderlei Richtung den Durchgang gestatten, wendet man Ventile an, wenn die Oeffnung nur in einer Richtung gangbar sein soll. So läßt z. B. das Bunsensche Ventil, ein auf das Ende eines Rohres aufgesetztes, am anderen Ende geschlossenes, in der Längsrichtung auf einer Seite scharf aufgeschlitztes Stückchen Gummischlauch, Gase von innen nach außen treten, aber nicht in umgekehrter Richtung; im letzteren Falle pressen sich die Schnittränder fest aneinander.

Ein solches Ventil setzt man z. B. auf Gefäße auf, aus denen Gase oder Dämpfe sollen entweichen können, ohne daß die atmosphärische Luft Zutritt erhält.

Ganz ähnlich wirken Rückschlagventile, konisch geschliffene Stöpfchen, die sich aus ihrem entsprechend geformten Lager herausdrücken lassen, bei Druck aus der entgegengesetzten Richtung aber ins Lager zurückfallen und erst recht fest eingepreßt werden.

Sie werden häufig an Wasserstrahlpumpen verwandt, um ein Zurücksteigen des Wassers in die evakuierten Räume zu verhindern.

Von den kapillaren Eigenschaften nichtbenetzender Flüssigkeiten macht die Ventilanordnung nach A. Stock[1]) Gebrauch. In Glasröhren eingeschmolzene Plättchen aus porösem Material, die unter Quecksilber tauchen, lassen Gase von innen nach außen durch; in umgekehrter Richtung müßte zunächst das Quecksilber durchgepreßt werden, was bei mäßigen Ueberdrucken unmöglich ist.

Zur Verbindung von Apparaten oder Apparatteilen dienen Röhren und Schläuche, erstere für starre oder nur wenig auf Biegung beanspruchte, letztere für bewegliche Verbindung. Die Röhren bestehen, abgesehen von besonderen Fällen, die ein anderes Material erfordern (Quarz, Porzellan, Metall — Blei ist besonders leicht zu biegen, für sehr hohe Drucke wählt man Stahl oder Kupfer —) in der Regel aus Glas, meist aus weichem, leichtflüssigem Glase, und werden in den allerverschiedensten Dimensionen hergestellt. Röhren mit relativ sehr dünner Wandung heißen Blaseröhren (Stengelröhren, Zylinderröhren), solche mit stärkerer Wandung (nicht unter $^1/_6$ des Lumens) Biegeröhren. Besonders verstärkte Wandung haben die Einschmelzröhren (auch Wasserstandsröhren), die für höhere Drucke von innen her bestimmt sind. Kapillar- oder Haarröhren besitzen eine sehr dicke Wandung und sehr enges Lumen. Sie dienen zu Versuchen mit höchsten Drucken, zur Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit sowie zur Beobachtung kleiner Volumänderungen (Thermometer).

Für die Aufbewahrung von Röhren (und Stäben) aus Glas ist die bei ungenügender Unterstützung eintretende dauernde Durchbiegung zu beachten. Es empfiehlt sich mithin möglichst vertikale Aufstellung oder horizontale Lagerung mit mehrfacher Unterstützung.

Das gewöhnliche Material für Schläuche ist der schwach vulkanisierte Gummi (Kautschuk). Er kommt in schwarzen, grauen und roten Sorten in den Handel. Auch transparenter Kautschuk wird hergestellt. Ferner gibt es nahtlose Schläuche und solche mit Längs- oder Spiralnaht; in der Naht ist der Kautschuk autogen oder mit Kautschuklösung verklebt. Die Vorzüge der erstgenannten Sorte sind einleuchtend. Die Dimensionen der Schläuche unterliegen ganz ähnlichen Variationen wie die der Röhren. Den Biegeröhren entsprechen etwa die gewöhnlichen Gas- und Verbindungsschläuche. Kapillarrohrform besitzen die Vakuumschläuche, die gegen Druck von außen sehr widerstandsfähig sind, für Ueberdrucke von innen her sich aber nicht eignen. Für letztere Zwecke werden besondere Druckschläuche mit gewebter oder gesponnener fester Auflage oder Einlage (Hanf und andere Fasern) hergestellt; ihre Dehnbarkeit ist natürlich sehr stark beschränkt. Auch Metallspiralen (Metallpanzerschläuche) kommen als Schutz zur Verwendung. Endlich lassen sich sehr biegsame Schläuche auch ganz aus Metall (Spiralband, Bandglieder) formen und leisten dann, nötigenfalls durch Einlagen oder Auflagen noch besonders gedichtet, für Druckleitungen gute Dienste (Metallschlauchfabrik Berghöfer u. Co., Cassel).

Zur Aufbewahrung von Gummischläuchen in Stücken empfehlen sich gerundete Schlauchhalter, die ein Knicken der Schläuche ausschließen.

Schläuche werden an röhrenförmige Fortsätze von Apparaten angeschlossen, Röhren mit letzteren unter Zwischenschaltung von Schläuchen verbunden oder durch Vermittelung von Stopfen in Oeffnungen eingeführt. Ueber das Material für Stopfen ist oben schon Näheres mitgeteilt worden. Auch das Einkitten von Röhren kann gelegentlich nötig werden.

Sollen Stopfen und Schläuche vermieden werden, ohne daß die Möglichkeit eines bequemen Auseinandernehmens wegfällt (was z. B. beim Zusammenschmelzen der Fall wäre), so werden Schliffe benutzt. Die beiden

[1]) Poröse Materialien als Ersatz von Hähnen beim Arbeiten mit Gasen, Chem. Ztg. 32, 30 (1908).

zusammenzufügenden Teile erhalten jeder eine konische Fläche, die genau aufeinander eingeschliffen werden, etwa wie der Hahnstopfen in die Hülse. Denkt man sich beim Hahn die Zuleitungsröhren weg, dagegen den Stopfen (ohne Griff) hohl und ihn wie die Hülse als Enden zweier Röhrenstücke, so erhält man einen Röhrenschliff. Was das Dichten anlangt sowie den Gebrauch von Schmiermitteln, so gelten bei Schliffen dieselben Gesichtspunkte wie bei den Hähnen. Quecksilberdichtungen sind sehr gebräuchlich. Um das unbeabsichtigte Lockerwerden oder Aufgehen der Schliffe zu verhüten, kann man an den beiden Einzelteilen Fortsätze anbringen und diese paarweise durch Gummibänder oder Spiralfedern zusammenhalten.

Nebenbei sei erwähnt, daß zum Einsetzen von Röhren in enge Oeffnungen an Stelle von Stopfen natürlich auch übergeschobene Stückchen Schlauch dienen können.

Sollen Schlauchverbindungen ganz vermieden werden, andererseits eine gewisse Beweglichkeit des Ganzen gewahrt bleiben, so leisten Kundtsche sowie Finkenersche Federn, Glasröhren, die in eigenartiger Weise gebogen sind, als Verbindung vortreffliche Dienste.

Zum Verschließen offener Schlauchenden oder Stopfenbohrungen eignen sich Glasstäbe oder zugeschmolzene Röhren.

Zum Durchbohren von Stopfen aus Kork oder Kautschuk werden Korkbohrer gebraucht, zylindrische, am einen Ende zugeschärfte Metallröhren verschiedener Weite (im ganzen Sätzen nebst Korkbohrerschärfer erhältlich).

Beim Bohren in Kautschuk ist die Schneide des Bohrers stets mit etwas Alkalilauge befeuchtet zu halten. Sehr praktisch sind Korkbohrmaschinen, in welche die einzelnen Bohrer genau vertikal eingespannt werden können, was ein präzises Bohren sehr erleichtert. Gummistopfen mit fertigen Bohrungen sind übrigens im Handel erhältlich. Beim Einführen von Glasröhren in enge Bohrungen oder Schläuche ist Benetzung mit einer Spur Glycerin sehr vorteilhaft; auch fasse man, um ein Zerbrechen zu vermeiden, das zu argen Verletzungen führen kann, dabei die Röhren ganz kurz an.

4. Apparate für die Bestimmung der Menge von Stoffen. Die Masse eines Stoffes kann durch Bestimmung seines Gewichtes oder, wenn seine Dichte bekannt ist, durch Messung seines Volums ermittelt werden. Für feste Stoffe ist die Wägung, für flüssige Wägung und Messung, für gasförmige die Messung die gebräuchliche Methode.

Die Gewichtsbestimmung aus der Differenz, d. h. durch Wägung des Vorratsgefäßes[1]) vor und nach der Entnahme, wird, wenn es auf Genauigkeit ankommt, nur in seltenen Fällen ausführbar sein. In der Regel wird der fragliche Stoff in einem vorher gewogenen (austarierten) Gefäße geeigneter Form auf die Wage gebracht. An der Luft unveränderliche Stoffe können allerdings auf jeder beliebigen Unterlage gewogen werden; jedoch ist zu beachten, daß feine Pulver Wasserdampf aus der Luft auf ihrer großen Oberfläche sehr häufig in merklicher Menge adsorbieren, auch wenn sie an sich gar nicht hygroskopisch sind. Bei Stoffen mit letztgenannter Eigenschaft verbietet sich die Wägung an freier Luft ganz selbstverständlich. So wird denn der vorher getrocknete oder sonstwie in geeigneter Weise behandelte Stoff zur Wägung gewöhnlich in ein Wägeglas eingeschlossen. Es ist das ein Gefäß meist zylindrischer Form mit eingeschliffenem Stopfen, alles möglichst leicht gehalten. Es gibt auch Wägegläser, welche den Stoff samt einem Gefäß, in dem er sich von der Vorbehandlung her befindet (Tiegel, Schiffchen), aufnehmen können. Wenn in solchen Fällen der Gegenstand beim Einschluß ins Wägeglas eine andere Temperatur hat, als die Umgebung, empfiehlt es sich, ein Wägeglas mit Hahn anzuwenden; kurzes Oeffnen des Hahnes unmittelbar vor der Wägung setzt dann den Inhalt des Wägeglases in Druckgleichgewicht mit der Atmosphäre.[1])

Eine sinnreiche Einrichtung zur Einführung von hygroskopischen Substanzen in Wägegläser bei Luftabschluß rührt von Th. W. Richards und H. G. Parker her.[2])

Wenn Flüssigkeiten gewogen werden sollen, ist auf etwaigen merklichen Dampfdruck ebenso Rücksicht zu nehmen wie auf Wasseranziehung aus der Luft. Man füllt sie am besten in Gefäße ein, in denen sie unmittelbar gewogen werden können (Aufsaugen in Wägepipetten). Die Oeffnungen der Gefäße werden irgendwie in zweckmäßiger Weise verschlossen (Stopfen, Kappen, Hähne). Ist das Volum des Wägegefäßes bekannt, so liefert die Wägung zugleich auch die Dichte der Flüssigkeit (Pyknometer).

Zur Abmessung von Flüssigkeiten nach dem Volum dienen verschiedenartige Meßgeräte, je nachdem, ob ein bestimmtes Volum der Flüssigkeit abgemessen werden oder ein unbekanntes Volum (z. B. bei der Titration die Menge der bei einer Reaktion verbrauchten Flüssigkeit) bestimmt werden soll. Im ersteren Falle trägt das Meßgerät eine einzige Marke (höchstens zwei, wenn der Inhalt der Differenz zwischen zwei festen Marken entsprechen soll), im zweiten

[1]) Gemeint sind größere Vorratsgefäße. Man kann natürlich als Vorratsgefäß auch ein kleines Wägeglas bezeichnen, von dessen Inhalt ein Teil entnommen wird, dessen Gewicht sich aus der Gewichtsdifferenz ergibt.

[1]) Z. f. anorg. Chem. 40, 296 (1904).

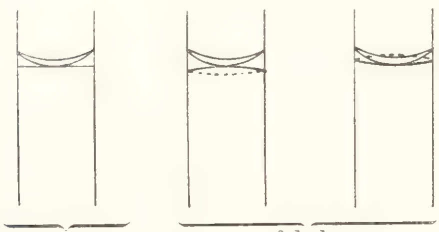
[2]) Neubestimmung des Atomgewichts von Magnesium. Z. f. anorg. Chem. 13, 86 (1897).

ist das Gerät mit einer fortlaufenden Teilung versehen.

Meßgeräte der ersten Art sind die Kolben und (Voll-)Pipetten, solche der zweiten Art die Meßzylinder, Büretten und Meßpipetten. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß Geräte mit fortlaufender Teilung auch zur Abmessung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen können; die Meßpipetten dienen sogar ausschließlich diesem Zwecke. Dagegen werden Büretten an Stelle von Vollpipetten seltener verwendet.

Meßkolben werden auf Eingußund auf Ausguß geeicht. Eingußkolben fassen das angegebene Volum, wenn sie mit Flüssigkeit bis zur Marke gefüllt sind. In welcher Weise die Einstellung auf die Marke zu erfolgen hat, zeigt die Figur 5, in der

Fig. 5.



richtige — falsche
Einstellung
Auge: in gleicher Höhe — tiefer — höher als die Marke
Resultat: richtiges Volum — zu viel — zu wenig

der Flüssigkeits-„Meniskus"[1]) in Beziehung zur Marke gebracht ist. Die Ablesung geschieht bei gleicher Höhe des Auges mit der Marke, so daß also die Markenebene (Kreisfläche) sich in der Projektion als gerade Linie darstellt. Diese Art der Ablesung gilt für alle Meßgeräte. Die Markenebene muß stets Tangentialebene an dem tiefsten Punkt des Meniskus sein.

Ausgußkolben fassen bis zur Marke so viel Flüssigkeit, daß sie bei vorschriftsmäßigem Entleeren gerade das angegebene Volum ausfließen lassen, während eine gewisse Menge Flüssigkeit als dünne, benetzende Haut an der Gefäßwand hängen bleibt. Auf Einguß verwendet, ergeben also Ausgußgeräte ein zu großes Volum. Im Handel kommen auch Kolben mit zwei Marken, je einer für den Gebrauch auf Einguß und auf Ausguß, vor.

Man unterscheidet geeichte Geräte, die den Stempel der Normal-Eichungskommission tragen, normale Geräte mit oder ohne private Justierungsstempel und gewöhnliche Handelsware. Für genaue wissenschaftliche Untersuchungen kommen, falls man es nicht vorzieht, die Eichung selbst vorzunehmen, nur Geräte der ersten Kategorie in Frage. Geräte der zweiten Art sind meist auch recht gut, für die landläufigen Zwecke jedenfalls vollkommen ausreichend und wesentlich billiger. Gewöhnliche Handelsware ohne Prüfung zu verwenden, ist nicht ratsam.

Die Eichung erfolgt stets nach dem wahren Liter, d. h. nach dem Volum eines Kilogramms Wasser von maximaler Dichte, im luftleeren Raum gewogen (oder auf Wägung im luftleeren Raum reduziert). Auf den Meßgeräten ist angegeben, bei welcher Temperatur sie das aufgeschriebene Volum (in wahren Litern oder Tausendsteln davon, d. h. wahren Kubikzentimetern) fassen. Geeichte Geräte sind gewöhnlich auf 15° normiert.

In Meßkolben wird häufig die Auflösung bestimmter Mengen von Stoffen zum Zwecke nachträglicher „Auffüllung der Lösung bis zur Marke" vorgenommen, die durch lebhaftes Schütteln wesentlich beschleunigt werden kann; die letztgenannte Operation wird erleichtert durch eine Erweiterung des Kolbenhalses über der Marke (Kolben nach Biltz). Auch Kolben mit einer zweiten Marke über der Erweiterung werden zum Zwecke bequemerer endgültiger „Einstellung" (Gehaltsbestimmung) hergestellt.

Als Verschluß dienen eingeschliffene Glasstöpsel oder Stopfen aus sonstigem Material.

Vollpipetten sind nahezu zylindrische Hohlgefäße mit einem spitz auslaufenden unteren und einem nicht verjüngten oberen Ansatzrohr (Schenkel). Von diesen trägt entweder nur das obere eine Marke oder auch das untere; letztere befindet sich dann unweit der Ausflußöffnung. Ueber die Lage der Marken und die Weite der Schenkel sowie die Geschwindigkeit des Auslaufs bestehen für zu eichende Geräte ganz bestimmte Vorschriften. Auch die Pipetten sind, wie alle Geräte, auf eine bestimmte Temperatur geeicht. Alle Arten von Pipetten werden in der Weise gefüllt, daß die Flüssigkeit durch Ansaugen bis über die (obere) Marke gehoben wird, worauf man die obere Oeffnung mit dem schwach angefeuchteten Zeigefinger verschließt. Unter vorsichtiger Lüftung des Verschlusses stellt man dann genau auf die Marke ein. Nach Beendigung der Füllung darf an der Spitze kein Tropfen hängen. Die gewöhnlichen Pipetten werden stets auf Ausfluß geeicht. Bequem und sehr genau sind Pipetten mit automatischer Einstellung (Ueberlaufpipetten). An Stelle der oberen Marke besitzen sie eine Ueberlaufspitze.

[1]) Die gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche.

Meßpipetten und Büretten tragen eine fortlaufende Teilung, deren Einheiten verschieden groß sein können und sich insbesondere auch nach dem Gesamtinhalt des Gerätes richten. Beide Geräte haben Röhrenform. Die Meßpipetten werden gefüllt und benutzt wie Vollpipetten. Die Büretten tragen unten einen Verschluß in Form eines Glashahns oder eines Gummischlauchs mit Quetschhahn und gläserner Auslaufspitze. Die (Druck-) Quetschhähne sollen sich genügend leicht und stetig (ohne Ruck) öffnen lassen. Sehr praktisch sind als Verschluß auch Glaskügelchen oder kurze Glasstäbchen, die in den Gummischlauch geschoben werden; bei gelindem Druck mit Daumen und Zeigefinger entsteht ein seitlicher Kanal im Schlauch, durch den die Flüssigkeit ausfließt. Ueber die Geschwindigkeit des Ausflusses bestehen für eichfähige Geräte auch hier bestimmte Vorschriften. Die lichte Weite ist bei beiden Geräten klein gegenüber der Länge. Ihrer Verwendung nach sind beides Ausflußgeräte. In welcher Weise Büretten für bequeme Auffüllung mit dem Vorratsgefäß verbunden werden können, ist bereits in Figur 1 erläutert worden. Eine andere Methode besteht in dem Aufsetzen der geeignet gestalteten Bürette auf das Vorratsgefäß und Eindrücken der Flüssigkeit von unten her (Gummiballgebläse).

Meßzylinder besitzen ebenfalls eine fortlaufende Teilung (von oben nach unten oder umgekehrt oder in beiden Richtungen), haben jedoch einen relativ sehr großen Durchmesser, so daß die Ablesung längst nicht so genau ist wie bei den oben besprochenen Geräten. Ihre Verwendung (auf Einguß oder Ausguß) ist darum auf Fälle nur annähernder Volummessung beschränkt. Das obere Ende der Meßzylinder kann mit einem Ausguß versehen oder eingezogen und mit Stopfen verschließbar sein (Mischzylinder).

Für den Gebrauch der auf Ausguß oder Auslauf justierten Kolben, Pipetten und Büretten gelten folgende Vorschriften der Normal-Eichungskommission:

Ausgußkolben: Allmähliches Neigen bis zur senkrecht umgekehrten Stellung, Abstreichen des letzten Tropfens eine halbe Minute nach Beendigung des zusammenhängenden Auslaufs.

Vollpipetten mit einer Marke: Auslaufenlassen in senkrechter Stellung unter Berührung der Wandung des Auffangegefäßes mit der Ausflußspitze. Abstreichen an der Wandung nach Verlauf von 15 Sekunden seit Beendigung des zusammenhängenden Auslaufs.

Vollpipetten mit zwei Marken: Zunächst ebenso; die genaue Einstellung auf die zweite Marke erfolgt beim Abstreichen.

Meßpipetten: wie Vollpipetten mit zwei Marken.

Büretten: Freier Ablauf bis zur zweiten Marke, eine halbe Minute Wartezeit, genaue Einstellung unter Berührung der Gefäßwand mit der Ablaufspitze. Bei der Ablesung erst zu ermittelnder Büretteneinstellungen muß entsprechend mindestens eine halbe Minute gewartet werden.

An Stelle der hier genannten Normalzeiten kann auch eine besondere, auf dem Gerät anzugebende Wartezeit treten.

Bei allen Operationen, die in oder mit Meßgeräten vorgenommen werden, ist stärkeres Erhitzen wegen der Gefahr eines nur langsamen Zurückgehens der Volumänderung des Glases (thermische Nachwirkung) zu vermeiden.

Bei allen Auslaufgeräten kommt es auf vollkommene Benetzung der Glaswand wesentlich an. Ihre gründliche und öfters wiederholte Reinigung ist darum unerläßlich. Am geeignetsten ist dafür eine Lösung von Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure (konzentrierte Schwefelsäure einige Zeit mit pulverisiertem Kaliumbichromat digerieren!), welche warm (nicht heiß!) nicht zu kurze Zeit auf die Gefäßwand einwirken muß.

Bei der Aufbewahrung von Pipetten und Büretten ist selbstverständlich auf den Schutz der Auslaufspitzen gegen Beschädigungen zu achten (liegend oder hängend aufbewahren!).

Zur sicheren Ablesung des Standes des Flüssigkeitsmeniskus sind besondere Ablesevorrichtungen angegeben worden. Die gewöhnliche Art der Ablesung gegen einen hellen Hintergrund (Fenster, weiße Fläche) ist meist ausreichend, erleichtert wird sie jedoch sehr durch eine „Blende", einen Karton mit einem schwarzen und einem weißen, in einer geraden Linie aneinander grenzenden Felde. Hält man die Blende so hinter den Meniskus, daß das schwarze Feld unten ist und die Grenzlinie sich wenige Millimeter unterhalb des Meniskus befindet, so erscheint letzterer, nach unten scharf begrenzt, sehr gut erkennbar, schwarz auf weißem Grunde. Andere Vorrichtungen dienen der Vermeidung der Parallaxe bei unrichtiger Höhe des Auges. Die Hauptsache ist bei allen Ablesungen das Einhalten der gleichen Bedingungen; alsdann fallen etwaige Fehler heraus, wenn die Messung in einer Ermittelung der Differenz zweier Ablesungen besteht (Büretten, Meßpipetten, Vollpipetten mit zwei Marken).

Büretten mit einem dunkelfarbigen, schmalen Längsstreifen auf weiß durchscheinendem Grunde (Büretten nach Schellbach) lassen an der Stelle des Meniskus eine scharfe Einschnürung des dunklen Streifens sehen. Die Ablesung wird infolgedessen recht bequem.

Dunkle, wenig oder nicht durchsichtige Flüssigkeiten müssen unter Benutzung der oberen Begrenzungsfläche des Meniskus

abgemessen werden. Wenn nur eine Ablesung (keine Differenzbestimmung) in Frage kommt, ergeben sich hieraus kleine Fehler, die irgendwie entweder bestimmt oder ausgeschaltet werden müssen.

Zur Wägung gasförmiger Stoffe dienen Gefäße mit möglichst geringem Eigengewicht bei möglichst großem Volum. Genaue Bestimmungen erfordern sehr große Präzision. Man kann auch den Kunstgriff anwenden, gasförmige Stoffe durch geeignete Reaktionen aus festen Stoffen oder Flüssigkeiten darzustellen, in solche zu verwandeln oder daran zu binden und so ihre Wägung auf eine Wägung jener Stoffe zurückzuführen.

Von weiterer Anwendbarkeit ist bei Gasen die Volummessung. Hierzu dienen Gasmeßröhren (Eudiometer) und Gasbüretten. Erstere sind einseitig offene Röhren mit fortlaufender Volumteilung, die mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt und in derselben Flüssigkeit so aufgestellt werden, daß das zu messende Gas von unten her eingeleitet werden kann. Die Gasbüretten sind ebenfalls fortlaufend geteilte Röhren, die aber mit einem kapillaren Ansatzrohr (oder Hahnrohr) versehen und dort mit Gummischlauch und Quetschhahn (oder Glashahn) verschlossen werden können. Unten sind sie verjüngt und stehen mittels Schlauches mit einem oben offenen, mit Sperrflüssigkeit gefüllten Niveaurohr in Verbindung. Es versteht sich von selbst, daß bei der Messung der hydrostatische Druck der Sperrflüssigkeit ebenfalls berücksichtigt werden muß. Die Gasbüretten dienen in Verbindung mit Absorptionsgefäßen (Gaspipetten) zur Untersuchung von Gasgemischen in der Gasanalyse, s. den Artikel „Chemische Analyse, Gasanalyse". Für besondere Zwecke sind Gasbüretten von abweichender Form angegeben worden, in denen selbst z. T. auch chemische Reaktionen mit dem Gas oder Gasgemisch vorgenommen werden können. Ein näheres Eingehen hierauf an dieser Stelle verbietet sich jedoch (s. auch unten S. 393).

Zur Messung größerer Mengen von Gasen dienen die Gasmesser und Gasuhren, in denen entweder die Strömungsgeschwindigkeit eines Gases bestimmt wird wie in den Rota-Messern[1]), so daß die Volumbestimmung außerdem noch eine Messung der Zeit erfordert, oder durch automatische Zählung von Umdrehungen, deren jede einer bestimmten Gasmenge entspricht, sofort das Gesamtvolum des hindurch geleiteten Gases ermittelt wird (gewöhnliche Gasuhr). Beide Prinzipien unterscheiden sich in derselben Weise wie in der Elektrotechnik das Ampèremeter und das Coulombmeter (Voltameter).

[1]) Deutsche Rotawerke, G. m. b. H., Aachen.

Es sei nebenbei erwähnt, daß auch große Flüssigkeitsmengen nach einem Gasuhrprinzip gemessen werden können (automatische Wassermesser, Wasseruhren).

5. Apparate zur Ausführung mechanischer, physikalischer und chemischer Operationen. 5a) Zerkleinern und Formen. Feste Körper von genügender Zähigkeit und Weichheit (Duktilität der Metalle) lassen sich schneiden. Dazu dienen Messer, die für besondere Zwecke auf einer Grundplatte mit Tischchen für das Material hebelartig montiert werden, um die Ausführung glatter Schnitte in gleichbleibender Richtung zu ermöglichen (Natriummesser).

Harte und spröde Stoffe werden durch Zerdrücken und Zerstoßen, weiterhin durch Reiben und Mahlen zerkleinert. Dazu dienen Mörser oder Reibschalen verschiedenen Materials. Die gebräuchlichste Art für die gewöhnlichen chemischen Zwecke ist die Reibschale aus Porzellan mit unglasierter oder auch glasierter Innenfläche und entsprechender Pistill-(Stempel-)Oberfläche. Für härtere Substanzen sowie insbesondere für analytische Untersuchungen sind Reibschalen (und Pistille) aus Achat gebräuchlich. Metall wird als Material für Reibschalen und Mörser zu chemischen Zwecken in der Regel nicht gebraucht, wenigstens nicht zum Zerreiben der Substanzen. Dagegen sind zum Zerkleinern sehr harter Stoffe durch einfaches Zerdrücken oder Zertrümmern stählerne „Diamantmörser" viel in Gebrauch. Die Zerkleinerung erfolgt hier durch Hammerschläge auf ein stählernes Pistill, das in einer eng anschließenden Hülse aus gleichem Material beweglich ist und samt dieser auf einer stählernen Unterlage sitzt. Die zu zerkleinernde Substanz wird zwischen Unterlage und Pistill gebracht. Dem Zerkleinern im Stahlmörser hat das weitere Zerreiben in einer harten Reibschale zu folgen. Um das Verstäuben schädlicher Substanzen beim Zerreiben zu verhindern, wird das Pistill durch eine Schutzhülle dicht hindurchgeführt, welche auch über die ganze Reibschale oder doch über deren oberen Rand faßt.

Endlich existieren auch mechanisch anzutreibende Reibevorrichtungen, welche die übliche, durch die Hand ausgeführte Bewegung des Pistills in der Reibschale nachahmen. Demselben Zwecke dienen die Mühlen, deren verbreitetste Form die Kugelmühle ist. Letztere besteht aus einer Trommel, welche mit der zu mahlenden Substanz und einer Anzahl von Kugeln beschickt und in nicht zu rasche Rotation versetzt wird. Trommel (Innenseite) und Kugeln bestehen gewöhnlich aus (unglasiertem) Hartporzellan. Zum gröblichen Zerkleinern

(Schroten) benutzt man die Bewegung sich gegeneinander drehender, mit Fortsätzen versehener Walzen (Eismühlen). Sollen zerkleinerte Substanzen (Pulver) einen bestimmten Feinheitsgrad haben, so müssen sie nach dem Zerreiben oder Mahlen gesiebt werden. Es gibt Siebe verschiedenster, genau bestimmbarer Maschenweite. Feinstes Pulver (z. B. für manche Mineralanalysen) erhält man beim Sieben durch feine Leinwand.

Um festen Stoffen eine bestimmte Form zu geben, benutzt man Pressen. Hier sind zu nennen die Pastillenpressen, in denen durch den Druck eines in eine feste Hülse hineingeschraubten Stempels ein in der Hülse befindliches Pulver zu zusammenhängenden Stücken (Pastillen) zusammengepreßt wird, sowie die Draht- oder Bandpressen, aus deren Hülse durch ein am Boden befindliches Loch von entsprechendem Querschnitt ein dehnbares Material beim Einpressen des Stempels als zusammenhängender Faden austritt (Natriumpresse). Wenn die Bewegung des Stempels genau regulierbar und ablesbar ist, kann eine solche Presse auch zum Herausdrücken bestimmter Mengen des fraglichen Stoffes dienen (quantitative Natriumpresse).

5b) Mischen, Schütteln und Rühren. Zum mechanischen Vermischen (unter Schütteln oder Rühren) kann jedes beliebige geeignete Gefäß benutzt werden. Sollen beschränkt mischbare Flüssigkeiten verschiedenen Volumgewichts nach dem Durchmischen wieder getrennt werden, so bringt man sie am einfachsten gleich zum Vermischen in einen Scheidetrichter (Schütteltrichter), durch dessen Hahn nachher die untere Flüssigkeitsschicht abgelassen werden kann (Fig. 6). Sollen Gefäße längere Zeit geschüttelt werden, wie das z. B. zum Zwecke der Sättigung einer Flüssigkeit mit einem festen Stoff in der Regel erforderlich ist, so empfiehlt sich die Verwendung einer mechanischen Schüttelvorrichtung. Man kann drei verschiedene Konstruktionen solcher Apparate unterscheiden. Beziehen wir sie auf die Art der Bewegung, die das Gefäß ausführen muß, und nennen wir Längsachse bei einer Flasche die Verbindungslinie zwischen Mitte des Stopfens und Mitte des Bodens, so besteht das drehende Schütteln (Figur 7, a) in einer Bewegung der auf einer Scheibe, Welle oder dgl. befestigten Flasche um eine zur Längsachse parallele Drehachse, das stürzende Schütteln (Figur 7, b und c) dagegen in einer Bewegung um eine Drehachse senkrecht zur Längsachse, das stoßende Schütteln endlich (Figur 7, d und e) in einer hin- und her oder auf- und abgehenden Bewegung der auf einem Schlitten befestigten Flasche in der



Fig. 6.

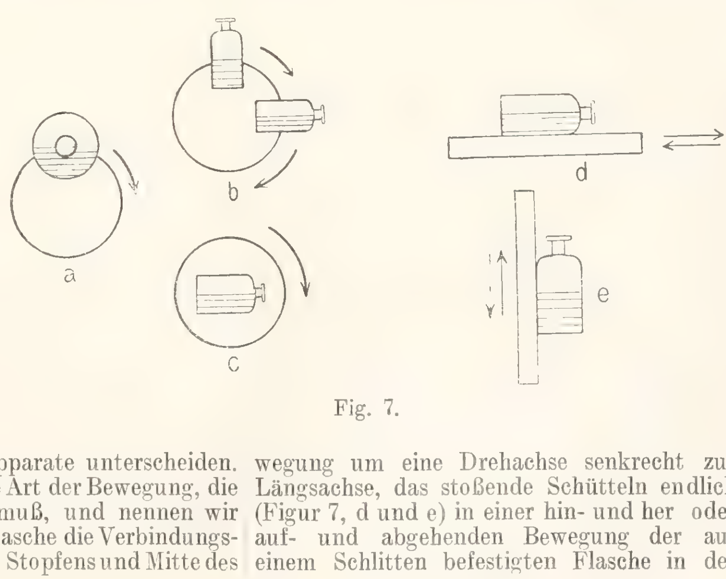


Fig. 7.

Richtung der Längsachse. An Stelle des hin- und hergehenden Schlittens kann auch ein in derselben Richtung wirkender Schaukelapparat (mit oder ohne gleichzeitiges Kippen der Flasche) angewendet werden. Die Wirkung der Schüttelapparate steigert sich im Sinne drehend → stürzend → stoßend.

Häufig wird man an Stelle des Schüttelns das einfachere Rühren verwenden können, bei dem das Gefäß in Ruhe bleibt und nur der Inhalt bewegt wird.

Die Rührvorrichtung besteht in der Regel aus einem Rührer geeigneter Konstruktion, der durch direkte Kuppelung oder vermittels Schnurlaufs und Schnurscheibe von irgendeinem Motor in Bewegung gesetzt wird. Außer auf- und abgehenden Rührern sind (und zwar diese häufiger) rotierende Rührer im Gebrauch. Letztere können einfache Stabrührer mit rechtwinklig umgebogenem, auch wohl löffelartig gestaltetem Ende, Flügelrührer, Spiralrührer, Schraubenrührer usw. sein. Zentrifugalrührer tragen am unteren Ende bewegliche Schenkel, die in der Ruhe in axialer Richtung herabhängen, so daß der Rührer bequem auch in enghalsige Gefäße eingeführt werden kann, beim Rühren aber sich auseinanderspreizen. Sehr wirksam ist der Wittsche Rührer, der die Flüssigkeit axial ansaugt und radial wieder wegschleudert; er wird für Saugwirkung von oben und von unten konstruiert. Zum Antriebe von Schüttel- und Rührapparaten dienen Motoren. Es kommen hier vor allem elektrische Kleinmotoren, Wasserturbinen und Heißluftmotoren in Frage. Elektromotoren haben manche Vorzüge. Sie können trotz bedeutender Leistung sehr klein und kompendiös gehalten sein, lassen sich überall aufbauen, wo Stromanschluß geeigneter Spannung vorhanden, arbeiten meist in jeder Lage, eignen sich zur direkten Kuppelung und bedürfen kaum der Wartung. Ein Uebelstand ist in vielen Fällen ihre hohe Tourenzahl, die ohne Beeinträchtigung des sicheren und gleichmäßigen Ganges nur in engen Grenzen variiert werden kann, ferner der Umstand, daß die Laboratoriumsluft sehr rasch den Kontakt zwischen Kollektor und Bürste zu verderben pflegt. Die hohe Tourenzahl und geringe Regulierbarkeit haben mit den Elektromotoren auch die Wasserturbinen (z. B. nach Rabe) gemein. Oft wird man daher bei beiden Arten von Apparaten genötigt sein, zur Reduktion der Tourenzahl ein Vorgelege aus Schnurscheibenstufenrädern oder Kegelzahnrädern anzuwenden. Niederspannungsmotoren und Turbinen sind übrigens wohl die gefahrlosesten Antriebsmittel. Ausgezeichnet bewährt haben sich die Heißluftmotoren (L. Heinrici, Zwickau i. S.). Sie arbeiten mit einem minimalen Verbrauch an Brennstoff (z. B. Leuchtgas), laufen sicher und geräuschlos, haben keine allzu hohe Tourenzahl und werden bis zu ganz bedeutenden Leistungen gebaut. Betriebsstörungen haben gewöhnlich ihren Grund in unzulässig starkem Anheizen. Die größeren Modelle erfordern Wasserkühlung. Die Heißluftmotoren sind die zuverlässigsten Laboratoriumsmotoren.

Zur Uebertragung der Bewegung vom Motor nach dem Apparat benutzt man, wenn eine längere Tätigkeit in Frage kommt, am besten runde Lederschnüre mit Metall-„schlößchen“, auch wohl Ketten, Drahtspiralen, Darmsaiten, Bindfäden oder zusammengebundene Gummischläuche. Zum Rühren unter Wasser, besonders in der Wärme, haben sich nur Ketten bewährt.

5c) Entmischen, Klären, Trennen. Die zur Trennung von Flüssigkeitsschichten dienenden Scheidetrichter sind bereits im vorigen Abschnitte erwähnt worden. Das Abgießen oder Abheben einer Flüssigkeit von einem festen Bodenkörper (Dekantieren) kann man bei vorsichtigem Gebrauche fast in jedem Gefäße vornehmen, nötigenfalls unter Mitwirkung eines Hebers. Bequemer sind besondere Dekantiergefäße (Dekantiertöpfe) mit Tuben in verschiedener Höhe, aus denen die Flüssigkeit abgelassen wird in dem Maße, wie sie sich durch Absitzen des vorher suspendierten festen Stoffes geklärt hat. Aehnliche Vorrichtungen kann man auch zum Schlämmen, d. h. zur Trennung feinerer, in der Flüssigkeit länger suspendiert bleibender Teilchen von gröberen, sich vorher absetzenden, benutzen.

Die vollständigste und zuverlässigste Trennung einer Flüssigkeit von einem festen Stoff liefert die Filtration. Sie besteht darin, daß das Gemisch durch eine poröse Schicht von angemessener Durchlässigkeit bezw. Dichte gegossen, gedrückt oder gesaugt wird. Das Material dieser Schicht kann sehr verschiedenartig sein: Baumwolle (Watte), Asbestfasern, Glaswolle (letztere beiden für stark ätzende oder organische Fasern zerstörende Flüssigkeiten), Leinwand, Ton, Metallschwamm usw. Weitaus am häufigsten wird besonders präpariertes Papier (Filtrierpapier) gebraucht. Es gibt Filtrierpapiere der verschiedensten Sorten von größter Durchlässigkeit bis zu solcher Dichtigkeit, daß geringste Trübungen, ja selbst Bakterien, zurückgehalten werden. Die meisten Sorten kommen sowohl in ganzen Bogen als auch in runden Filterscheiben verschiedenen Durchmessers in den Handel. Man unterscheidet ferner gewöhnliche und aschefreie (oder aschearme) Filtrierpapiere, von denen letztere, durch Behandlung mit Säuren von der Hauptmenge ihrer mineralischen Bestandteile befreit, in der Regel zu quantitativen Analysen benutzt werden, bei denen das Filter samt

dem darauf befindlichen Niederschlage verascht wird. Endlich gibt es noch gehärtete Filter und solche mit gehärteter Spitze. Gehärtete Filter haben eine sehr glatte, nicht fasernde Oberfläche und eignen sich zum Abschaben und Abkratzen von Niederschlägen, sind auch chemisch sehr widerstandsfähig. Durch besonders große filtrierende Oberfläche zeichnen sich die Faltenfilter aus, die besonders bei langsam filtrierenden Mischungen gute Dienste leisten. Sie sind fertig käuflich zu haben, übrigens leicht auch aus jedem gewöhnlichen Filter herstellbar. Früher galt das schwedische Filtrierpapier (Munktell) als das beste und wurde für analytische Zwecke fast ausschließlich benutzt. Jetzt werden von inländischen Firmen (Schleicher und Schüll, Düren, Rheinland; Max Dreverhoff, Dresden) Papiere von so vorzüglicher Beschaffenheit in den Handel gebracht, daß die gelegentlich noch anzutreffende Bevorzugung der schwedischen Filter durch nichts mehr gerechtfertigt erscheint.

Das Papierfilter wird meist in einen Trichter (aus Glas) eingelegt, aus dessen Rohr das Filtrat abläuft. Soll unter dem Filter ein Minderdruck erzeugt werden (Absaugen), so erhalten gewöhnliche Filter (bei gehärteten überflüssig) als Schutz gegen das Zerreißen eine die Spitze umfassende Unterlage aus hartem Material (Konus), die gewöhnlich mit zahlreichen kleinen Löchern zum Durchtritte des Filtrats versehen ist. Es sind Konusse aus Platinblech, Porzellan und aus Pergamentpapier oder gehärtetem Filtrierpapier gebräuchlich. Für präparative Arbeiten werden vielfach Siebplatten aus Porzellan benutzt, die in den Trichter eingelegt und mit einer entsprechend großen, am Rande etwas übergreifenden Scheibe Filtrierpapier bedeckt werden. Nutschen sind trichterartige Gefäße, meist aus Porzellan, die eine solche Siebplatte in fester Verbindung mit der Wandung enthalten. Auch Nutschen von flach zylindrischer Form werden hergestellt. Sie werden bei der Filtration auf weite, zylindrische Standgefäße aus Glas (mit abgeschliffenem Rande) aufgesetzt. Siebplatten und Nutschen dienen in der Regel zu Filtrationen unter Absaugen. In allen derartigen Fällen muß die Filtriervorrichtung in eine Saugflasche eingesetzt oder sonst in geeigneter Weise mit einer entsprechenden Vorrichtung verbunden werden. Trichter und trichterförmige Nutschen werden mittels Stopfen in den Hals der Saugflasche eingeführt; das Absaugen der Luft aus der Flasche erfolgt durch einen in der Nähe des Flaschenhalses seitlich sitzenden röhrenförmigen Ansatz (oder auch einen Tubus) vermittels einer Luftpumpe (Wasserstrahlpumpe, Wasserfallpumpe nach Bunsen — letztere arbeitet sehr sparsam —). Das Filtrat läuft in die Saugflasche. Man kann Trichter usw. auch in den Hals einer Glocke setzen und darunter innerhalb der Glocke ein Becherglas oder dgl. zum Aufnehmen des Filtrats aufstellen. Die Glocke steht mit abgeschliffenem Rande auf einer mattgeschliffenen, starken Glasplatte (Fettdichtung!) und wird durch einen Tubus oder durch ein in einer zweiten Bohrung des Halsstopfens sitzendes Rohr ausgepumpt. Es gibt auch Saugflaschen mit konischem Halse, in den ein Gummiring eingelegt wird, worauf direkt der Trichter kommt, der sich beim Absaugen auf den Ring fest aufpreßt.

Um heiße Flüssigkeiten ohne nennenswerte Abkühlung filtrieren zu können, setzt man die Trichter in einen von heißer Luft durchströmten oder siedendes Wasser enthaltenden Blechmantel ein (Heißlufttrichter, Heißwassertrichter). Die Erhitzung des Mantelinhalts erfolgt von einem rohrartigen Ansatze des Mantels aus. Zum Filtrieren sehr kalter Flüssigkeiten, deren unnötige Erwärmung vermieden werden soll, dienen Trichter mit Vakuummantel.

Vielgebraucht werden Filtertiegel (siehe auch weiter unten) mit Siebboden, auf den das eigentliche Filtermaterial (etwa Asbest), sodann ein loses Siebplättchen gebracht wird. Sie bieten den Vorteil, daß der abfiltrierte Stoff darin sofort weiter verarbeitet (geglüht usw.) werden kann. Hierher gehören die Gooch-Tiegel aus Porzellan und die Neubauer-Tiegel aus Platin. Letztere enthalten als Filtermaterial eine festgebrannte Schicht von Platinschwamm, jedoch keine bewegliche Siebplatte. Aus porösem Ton oder auch widerstandsfähigerem porösem Material (unglasiertem Porzellan) bestehen die Filterkerzen und Ballonfilter, einseitig offene Hohlgefäße, die in die zu filtrierende Mischung mit dem geschlossenen Ende voran eingesenkt werden. An die Oeffnung wird die Saugpumpe angeschlossen; die filtrierte Lösung sammelt sich im Innern des Filters. Sie sind besonders praktisch für schlecht filtrierende Niederschläge.

Wenn man einen Trichter mit Rippen längs der Innenfläche anwendet, wird jedes eingesetzte gewöhnliche Filter ohne weiteres gewissermaßen zum Faltenfilter und kann in dieser Anordnung gleichfalls für schlecht filtrierende Niederschläge mit Vorteil verwandt werden.

Auch Kolloide, welche gewöhnliche Filter passieren, können abfiltriert werden, wenn man besonders präparierte Filtermassen (mit Gelatine imprägnierte Filter nach H. Bechhold, Kollodiumfilter nach A. Schoep) verwendet. Durch geeignete Wahl der Dichte des Filters, die sich wieder nach der Art seiner Herstellung richtet, kann man eine fraktio-

nierte oder auswählende Filtration bewirken und somit Kolloide aus Mischungen trennen. Die Kolloidfiltration (Ultrafiltration) nach Bechhold erfolgt unter einem auf die zu filtrierende Masse von oben her wirkenden erheblichen Druck.

Ein sehr wirksames Mittel, selbst feinste Trübungen durch feste Stoffe, sodann auch feinste Emulsionen (Flüssigkeitströpfchen) aus Flüssigkeiten zu entfernen, sind die Zentrifugen, kreisrunde Behälter, in die Röhren mit der zu klärenden Flüssigkeit eingesetzt werden, worauf das Ganze durch Riemenantrieb mit der Hand oder durch einen Motor in sehr rasche Umdrehung versetzt wird. Auch Zentrifugen ohne Hülle, bei denen die Röhrchen radial an der Drehachse hängen, sind im Gebrauch. Bei den erreichbaren enormen Zentrifugalkräften kann das Zerspringen eines Glases verhängnisvoll werden. Die Gefäße werden daher oft noch in besondere Schutzhüllen eingelegt und durch feste Lagerung gegen ungewollte Bewegungen gesichert. Es gibt bereits Zentrifugen mit bis zu 500 Umdrehungen in der Sekunde! Der schwerere Anteil im Gemische setzt sich an dem peripher gelegenen, oft zu einer Spitze verjüngten Ende des Rohres ab.

Zur Trennung kolloider Stoffe von solchen, die sich im Zustande echter Lösung befinden, dient der Dialysator. Er besteht aus einem inneren Gefäße von Schalen- oder Glockenform, das die zu dialysierende Lösung, und einem äußeren Gefäße beliebiger Form, das das reine Lösungsmittel aufnimmt. Das innere Gefäß ist unten durch eine Membran abgeschlossen und hängt oder steht im Außengefäß so, daß daß reine Lösungsmittel an die Membran von außen frei herantreten kann. Für ausreichend häufige Erneuerung der Außenflüssigkeit ist zu sorgen. Am wirkungsvollsten ist permanentes Durchströmen reiner Flüssigkeit. Die Membran kann tierischen oder pflanzlichen Ursprunges sein, auch aus Pergamentpapier, Kollodium usw. bestehen, jedenfalls aus einem Material, das Kolloide nicht passieren läßt. Das innere Gefäß kann auch — und diese Form ist besonders wirksam — ganz aus Membran bestehen: Dialysiersäckchen, -hülsen, -schläuche.

Zur sehr wirksamen Trennung löslicher von unlöslichen Bestandteilen fester Körper bei Anwendung beschränkter Mengen von Lösungsmitteln dient der Extraktionsapparat, für den viele Spezialkonstruktionen angegeben worden sind. Figur 8 zeigt die gebräuchlichste Form (nach Soxhlet). In das zylindrische Extraktionsgefäß wird eine aus Filtrierpapier gepreßte Extraktionshülse (H) und in diese die zu extrahierende Substanzmischung gebracht. Das Lösungsmittel befindet sich in einem Kolben (von dem nur Hals und Stopfen gezeichnet sind, und wird in diesem zum Sieden erhitzt; der Dampf nimmt den durch die gestrichelten Pfeile angedeuteten Weg und wird oben in einem Kühler, z. B. einem Kugelkühler (s. a. unten unter „Kühler") kondensiert; das flüssige Lösungsmittel tropft fortwährend in die Extraktionshülse, welche die Lösung filtriert und teils unten abfließen, teils nach außen in das Extraktionsgefäß durchtreten läßt. In letzterem sammelt sich also Lösung an (die Hülse dichtet das Ablaufrohr ziemlich gut ab), die allmählich höher steigt und periodisch durch einen Ueberlaufheber in den Kolben entleert wird. Der Weg der Flüssigkeit wird durch die gewöhnlichen, der des Kühlwassers durch die gefiederten ausgezogenen Pfeile gekennzeichnet. Obwohl sich allmählich der extrahierte Stoff im Kolben anreichert, bleibt doch die lösende Wirkung des Lösungsmittels, da dieses rein verdampft (Nichtflüchtigkeit des Gelösten vorausgesetzt), dauernd unvermindert.

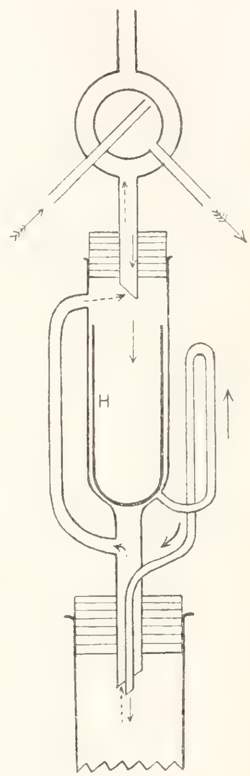


Fig. 8.

Extraktionsapparate zum Extrahieren flüssiger Lösungen mit Hilfe anderer Flüssigkeiten sind die Perforatoren, die nach dem gleichen Prinzip wirken, wie die Extraktionsapparate für feste Substanzen.

Gase, die von suspendierten festen Teilchen (Staub) oder Tröpfchen (Nebel) befreit werden sollen, filtriert man am besten durch Watte oder ein anderes ähnlich wirkendes Material. Waschen des Gases mit Flüssigkeiten hilft hier erfahrungsgemäß wenig, indem die suspendierten Teilchen mit den Gasblasen durch die Flüssigkeiten hindurchgehen. Man stopft das Filtermaterial lose in gewöhnliche gerade oder in U-Röhren ein.

Anders, wenn irgendein gasförmiger Bestandteil eines Gasgemisches daraus ent-

fernt werden soll. Man bringt dann das Gas in einem geeigneten Absorptionsapparate mit Substanzen zusammen, welche den fraglichen Stoff lösen oder chemisch binden (oder beides).

Handelt es sich um kleinere, abgemessene Gasmengen, die etwa analysiert werden sollen, so führt man sie in ein mit einem passenden Absorptionsmittel beschicktes Absorptionsgefäß über. Die Form solcher Gefäße ist sehr mannigfaltig und je nachdem sie nur zur Absorption oder auch gleichzeitig zur Messung dienen sollen, verschieden. Die einfachen Absorptionsgefäße bestehen gewöhnlich aus zwei durch ein engeres Rohr verbundenen Gefäßen, von denen das eine den Reaktionsraum darstellt und mit einem der Gaszuführung und -abführung dienenden Kapillarrohr versehen ist, das andere als Flüssigkeitsreservoir benutzt wird.

Figur 9 zeigt eine nach diesem Prinzip gebaute, einfache Gaspipette. Ihre Wirkung ist leicht verständlich. Bei anderen Absorptionsgefäßen ist die Kapillare mit einem Schliffstopfen in das Hohlgefäß eingesetzt. Auch wird der Reaktionsraum häufig mit Glaskugeln oder Glasröhren gefüllt, an deren Oberfläche eine reichlichere Menge der von dem Gase verdrängten Flüssigkeit benetzend hängen bleibt. Infolge der dadurch bewirkten Oberflächenvergrößerung wird die Absorption beschleunigt, was bei trägen Reaktionen von besonderem Vorteil ist. Wenn das Absorptionsmittel sich an der Luft in unerwünschter Weise verändert, wendet man zusammengesetzte Gaspipetten an, bei denen an das Reservoir eine zweite Gaspipette (ohne Kapillare) angesetzt ist, deren Inhalt als schützende Absperrflüssigkeit dient.

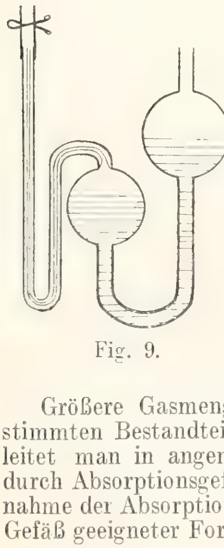


Fig. 9.

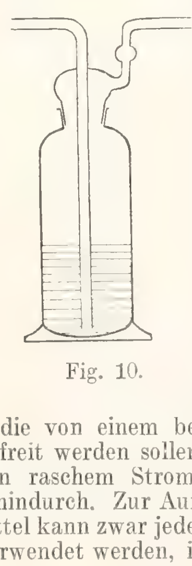


Fig. 10.

Größere Gasmengen, die von einem bestimmten Bestandteile befreit werden sollen, leitet man in angemessen raschem Strome durch Absorptionsgefäße hindurch. Zur Aufnahme der Absorptionsmittel kann zwar jedes Gefäß geeigneter Form verwendet werden, in dessen Oeffnung ein doppelt durchbohrter Stopfen gesteckt wird mit einem unter das Absorptionsmittel reichenden Gaszuleitungsrohr und einem kurzen Ableitungsrohr, doch haben sich für diesen Zweck Gefäße bestimmter Form eingebürgert. Für flüssige Absorptionsmittel werden die Gaswaschflaschen benutzt. Dazu können Woulfesche Flaschen dienen, d. h. Flaschen mit zwei oder drei Hälsen und eventuell noch Tuben dicht über dem Boden. Durch einen Halstubus wird das Gas eingeleitet, durch einen anderen abgeleitet; durch den dritten wird häufig ein längeres, unten in die Flüssigkeit eintauchendes, oben frei in die Atmosphäre mündendes Sicherheitsrohr (Steigrohr) für den Fall etwaiger Verstopfungen geführt. Die gebräuchlichste Form der Waschflaschen (nach Drechsel) ist in Figur 10 dargestellt. Die Röhren sind hier in den eingeschliffenen Glasstopfen eingeschmolzen, können ebenso aber auch vermittels eines Gummi- usw. Stopfens eingesetzt werden. Es gibt auch Waschflaschen breiter Form, doch empfiehlt sich die schmale Form mehr im Interesse der Ersparnis an Absorptionsmittel. Da die gewünschte Absorption um so rascher vonstatten geht, in je größerer Oberfläche sich Gas und Absorptionsmittel berühren und je länger die Berührung dauert, sind zahlreiche Abänderungen, die diesem Zwecke dienen sollen, angegeben worden. Man kann entweder das Gas statt in wenigen großen Blasen in zahlreichen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit schicken, indem man das Einleitungsrohr unten schließt und mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versieht. Andererseits zwingt man das Gas auch, einen längeren Weg innerhalb der Flüssigkeit zurückzulegen, indem man es vom Einleitungsrohre aus in ein innerhalb der Flüssigkeit liegendes Spiralrohr oder in die Windungen eines Schraubenganges eintreten läßt. Die Absorptionsschlangen und die Zehn- (oder Viel-) Kugelröhren verfolgen dasselbe Ziel. Absorptionsapparate desselben Grundprinzips, die bei energischer Wirkung leicht sind und daher zur Wägung des Absorbierten dienen können, sind die Kaliapparate (die gebräuchlichsten sind die nach Liebig und nach Geißler), welche zunächst zur Absorption von Kohlendioxyd bestimmt, bei geeigneter Füllung aber natürlich auch für jeden anderen Zweck brauchbar sind. Auch U-Röhren (mit gewöhnlichen oder eingeschliffenen (Hahn-) Stopfen), mit festen oder flüssigen, auf einer festen Füllmasse, wie Bimsteinstückchen, Glasperlen usw., verteilten Absorptionsmitteln sind sehr wirksam und eignen sich zur Wägung.

Absorptionstürme sind zylindrische Gefäße mit Gaszuleitung dicht über dem Boden und Gasableitung im Stopfen (letzterer

auch als Hahn ausgebildet). Sie werden mit festen Stoffen oder festem, mit geeigneter Flüssigkeit benetztem Material beschickt. Der Gasstrom kann natürlich auch in umgekehrter Richtung durchgeschickt werden.

Besonders häufig werden die Absorptionsgefäße zur Entfernung von Wasserdampf aus Gasgemischen, also zum Trocknen, benutzt. Ihre Beschickung besteht dann aus wasserfreiem Chlorcalcium, aus konzentrierter Schwefelsäure oder aus Phosphorpentoxyd. Die trocknende Wirkung steigert sich in diesem Sinne. Oft werden verschiedene Trockenmittel mit steigender Wirkung hintereinander geschaltet. Sehr energisch trocknend wirkt auch ein stark gekühltes Gefäß (U-Rohr oder dgl. in einer Kältemischung, festem Kohlendioxyd, flüssiger Luft). Bei tiefsten Temperaturen eignet sich dieses Prinzip vorzüglich auch zur Entfernung von Kohlendioxyd, besonders in Verbindung mit der Wirkung eines porösen, das Gas stark adsorbierenden Materials (Holzkohle, Tierkohle).

Der Entfernung von Wasserdampf aus einem begrenzten Raume und seiner Fernhaltung von Gegenständen, die in diesem Raume aufbewahrt werden, dienen die Exsikkatoren, flach zylindrische Gefäße mit oder ohne besonderen Fuß, die mit einem Trockenmittel (Schwefelsäure, zur Vermeidung des Emporspritzens bei Erschütterungen auf Glasscherben, Tonscherben usw. gegossen, Chlorcalcium usw.) beschickt sind, über dem die zu trocknenden oder trocken zu haltenden Gegenstände aufgestellt oder aufgehängt werden (auf Drahtnetzen, Dreiecken, gelochten Platten, Einsätzen). Exsikkatoren werden oft zum Evakuieren eingerichtet (Vakuumexsikkator), das den Trocknungsprozeß sehr beschleunigt, ferner auch mit (elektrischer) Innenheizung versehen. Als Material dient gewöhnlich weißes oder braunes Glas, letzteres für lichtempfindliche Substanzen. Wie zur Entfernung von Wasserdampf, kann man Exsikkatoren auch zur Entfernung anderer flüchtiger Stoffe (organischer Substanzen, von Ammoniak, Säuredämpfen) benutzen, wenn die Füllung zweckentsprechend gewählt wird.

Die gebräuchlichsten Apparate zur Entfernung von Wasser und anderen flüchtigen Stoffen unter dem Einflusse höherer Temperaturen sind die Trockenapparate (Trockenkästen, Trockenschränke). Dies sind Behälter verschiedener Form, meist aus Metall, gewöhnlich Kupferblech, mit Deckeln oder Türen, oft auch mit Fenstern, sowie mit Isolation durch Asbestplatten versehen. Die zu erhitzenden Gegenstände werden am besten auf Einsätze (Roste, Gitter) gestellt oder in diese eingehängt, damit sie sich möglichst mitten im Trockenapparate und damit in gleichmäßiger Temperatur befinden. Zur Messung der Temperatur dient ein durch einen Tubus eingeführtes Thermometer, dessen Kugel sich möglichst in Höhe der zu trocknenden Gegenstände befinden soll. Die Erwärmung kann in sehr verschiedener Weise erfolgen, durch Gas oder Elektrizität, wobei ein Thermoregulator (s. unten bei Thermostaten) empfehlenswert ist, oder durch den Dampf siedender Flüssigkeiten (Dampftrockenschränke, Toluol-Tiegeltrockner). In letzterem Falle ist die Temperatur nach oben hin begrenzt. Den Heizdampf läßt man durch den in diesem Falle doppelwandigen Mantel des Apparates strömen. Es gibt auch Trockenapparate, deren Innenraum evakuiert werden kann (Vakuum-Trockenapparate), wodurch die Wirkung bedeutend gesteigert wird (vgl. Exsikkatoren mit Innenheizung).

5d) Ausführung chemischer Reaktionen, besonders unter Erhitzen. „Handversuche" mit kleinen Mengen werden meist in Reagenzgläsern ausgeführt. Das Reagensglas, das neben der Retorte geradezu als Sinnbild des chemischen Apparates gilt, dessen Form also auch allgemein bekannt ist, wird in den verschiedensten Dimensionen aus dünnwandigem Glas (das rasches Erhitzen gestattet) gefertigt. Für höhere Temperaturen (Glühversuche) benutzt man Reagenzgläser aus schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas), neuerdings auch aus Quarzglas.[1]) Glühröhrchen sind dickwandigere Gefäße von Reagensglasform, aber mit relativ engem Lumen. Sie werden in der Regel nur einmal zu Glühversuchen benutzt, da sie dabei weich zu werden und beim Abkühlen zu springen pflegen. Dickwandige Reagenzgläser mit Fuß, also nicht zum Erhitzen eingerichtet, vielfach auch nach oben konisch sich erweiternd, sind die Reagierkelche.

Bechergläser sind zylindrische Hohlgefäße aus dünnem Glase, die im Laboratorium wohl am meisten gebrauchte Art von Apparaten. Es gibt Bechergläser von hoher, schmaler und breiter, niedrigerer Form, beide mit und ohne Ausguß. Gute Bechergläser sollen das Erhitzen selbst auf freier Flamme vertragen. Am besten haben sich in dieser Hinsicht die Geräte aus Jenaer Glas"[2]) (mit Stempel) bewahrt, dem erst in neuerer Zeit ein ebenbürtiger Konkurrent im „Rheinischen Geräteglas"[3]) erstanden ist. In allen Fällen, in denen es auf Haltbarkeit bei raschem Erhitzen ankommt, ist das Geräte-

[1]) Aus Quarz lassen sich fast alle Gegenstände blasen oder formen, die sonst aus Glas und Porzellan hergestellt wurden. Ueber die Eigenschaften des Quarzglases s. weiter unten.

[2]) Schott und Genossen, Jena.

[3]) Rheinische Glashütten A.-G., Cöln-Ehrenfeld.

glas der genannten Firmen zu empfehlen. Der höhere Preis macht sich im Gebrauche sehr bald bezahlt. Geräte aus gewöhnlichem, weichem Glase geben an wässerige Lösungen von frischen Flächen sehr merklich Alkali ab. Längeres Behandeln mit Wasserdampf (Ausdämpfen) ist mit Erfolg zur Beseitigung dieses Uebelstandes verwendbar. In demselben Verhältnis wie die Kelche zu den Reagenzgläsern stehen die Stutzen (Filtrierstutzen) zu den Bechergläsern; es sind dickwandige, nicht zum Erhitzen bestimmte Gefäße ähnlicher Form. Nach oben zu sich verjüngende Bechergläser, die Philips-Becher (auch Erlenmeyersche Bechergläser und Nonnengläser genannt) bieten den Vorteil, daß die Gefahr eines Verspritzens beim Kochen usw. verringert wird. Als sicheres Mittel dagegen ist die Bedeckung dieser wie auch sonstiger Geräte mit Uhrgläsern üblich. Uhrgläser zeigen nur die unangenehme Eigenschaft, bei raschem Temperaturwechsel leicht zu springen. Sollen Gase eingeleitet werden, so wählt man Uhrgläser mit Bohrung für Glasröhren.

Zur Ausbildung eines richtigen Flaschenhalses führt die Verjüngung beim Erlenmeyer-Kolben. Eine Modifikation davon ist der Boltonsche Kolben, der unsymmetrisch zur Längsachse ist. Er verhindert das Verspritzen noch gründlicher als der gewöhnliche „Erlenmeyer“ und kann auch in liegender Stellung („Bauch“ nach unten) zum Kochen benutzt werden. Kugelige, am Boden abgeplattete Form haben die Stehkolben oder Kochflaschen, die denselben Zwecken dienen, wie die (jüngeren) Erlenmeyer-Kolben; rein kugelige Form zeigen die Rundkolben, die beim Erhitzen noch etwas zuverlässiger sind als Stehkolben, dabei natürlich aber eingespannt werden müssen. Sie sind stets anzuwenden, wenn der Innenraum evakuiert werden soll, da der Luftdruck flache Böden sehr häufig eindrückt.

Zur Ableitung gasförmiger Stoffe, z. B. des Flüssigkeitsdampfes beim Destillieren, kann man ein Rohr, statt es durch einen Stopfen einzuführen, seitlich in den Hals eines Rundkolbens einschmelzen. Solche Gefäße sind die Destillierkolben. Der Hals bleibt dann für die Einführung von Thermometern, Gaseinleitungsröhren, Tropftrichtern und dergleichen frei. Denkt man sich den Hals eines Rundkolbens unter Abflachung des scharfen Ueberganges vom Hals zum Bauch seitlich umgebogen, so erhält man eine Retorte, einen zur Ausführung trockener Destillationen, kaum aber mehr zur Destillation von Flüssigkeiten benutzten Apparat. In den letzteren Fällen ist sie fast vollständig durch den Destillierkolben verdrängt worden. Retorten sind meist etwas dickwandiger und werden vielfach mit einem Tubus am Uebergange vom Bauch zum Halse zum Zwecke des Substanzeinfüllens sowie des Einsetzens eines Gaseinleitungsrohres oder eines Thermometers gefertigt. Kupferne Retorten dienen zur Herstellung von Sauerstoff durch Glühen von Kaliumchlorat, solche aus Blei oder besser aus Platin zur Destillation von Flußsäure. Das Destillat aus einer Retorte oder einem sonstigen Destillierapparat wird häufig in besonderen Vorlagen verschiedener Form aufgefangen.[1]) Retortenvorlagen sind gewöhnlich kugelig mit einem verlängerten und erweiterten, vielfach auch noch einem zweiten, gewöhnlichen Tubus.

Vorstöße sind einseitig verjüngte, z. T. auch gebogene Röhren, die zum Verbinden von Röhrenenden ungleicher Weite, auch zum Einführen des Destillates aus einem Rohrende in einen Tubus und dergleichen dienen.

Ueber Kühler siehe unten beim Abschnitt 6.

Soll das Verdampfen von Substanzen bei der Reaktion verhindert werden, oder sollen dabei sich entwickelnde Gase im Reaktionsgemisch bleiben, d. h. also insbesondere bei Arbeiten oberhalb der Siedetemperatur eines dabei angewandten Lösungsmittels, so ist die Verwendung von Druckgefäßen am Platze. Bei Flaschen kann der Stopfen festgebunden (bei geringem Ueberdrucke) oder durch einen Bügel, eventuell mit Gummidichtung, festgehalten (Selterswasserflaschenprinzip) oder endlich durch Anziehen einer von oben her wirkenden Schraube niedergehalten werden.

Für Reaktionen mit kleinen Substanzmengen kann man sich sehr einfache Druckgefäße aus starkwandigen Röhrchen von Reagenzglasform herstellen, die durch einen Gummistopfen (nicht zu weich) verschlossen werden. Um letzteren festzuhalten, schiebt man über das Rohr von unten her den engeren Teil eine Schraubentülle, wie sie zum Anschluß von Spiralschläuchen an Gasherde viel gebraucht werden. Der etwas umgelegte oder aufgetriebene Rand des Rohres legt sich an die Tülle fest an, während der von oben her aufgeschraubte weitere Oberteil den Stopfen festhält, Es empfiehlt sich, auf den Stopfen zunächst eine Metallplatte zu legen, damit sich der Druck gleichmäßig verteilt. Tragen Stopfen und Platte eine Durchbohrung, so kann man auch noch ein Hahnrohr u. dgl. einführen (inneres Ende auftreiben!). Solche Gefäße halten bequem rund 10 Atmosphären Ueberdruck aus, wenn das Glas von der Stärke der Einschmelzröhren gewählt wird.

Will man beliebige, nicht besonders druckfeste Gefäße anwenden und darin dennoch bei höheren Drucken und Temperaturen Reaktionen vornehmen, auch den Druck

[1]) Näheres siehe im Artikel „Chem. Arbeitsmethoden“ bei „Destillieren“.

messen, so benutzt man Autoklaven. Es sind dies auf hohen Ueberdruck geprüfte Metallgefäße mit aufgeschraubtem oder aufgepreßtem, abgedichtetem Deckel und einem Einsatz aus Glas, Porzellan und dergleichen, in welchen das Reaktionsgemisch direkt oder in einem beliebigen offenen Gefäße gebracht wird. Im Deckel sitzen ferner Manometer, Thermometer, wohl auch ein gasdicht durchgeführter Rührer; sowie ein verstellbares Sicherheitsventil. Wird in einem solchen Apparat z. B. eine wässerige Lösung erhitzt, so steigt die Temperatur so lange, bis der Dampfdruck das Ventil hebt. Durch Regulierung des letzten wird mithin auch die erreichbare Maximaltemperatur bestimmt. Es ist wohl selbstverständlich, daß genügend Lösungsmittel vorhanden sein muß, um den Autoklaven mit Dampf von entsprechendem Drucke zu füllen. Nötigenfalls muß, wenn nur wenig Flüssigkeit angewandt wird, noch Lösungsmittel für sich eingeführt werden. Substanzen, die selbst oder deren Dämpfe das Metall des Autoklaven angreifen, sind natürlich auszuschließen.

In solchen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als das Einschmelzen der Mischung (hermetischer Verschluß). Gewöhnlich dienen dazu Einschmelzröhren, ziemlich dickwandige Röhren aus widerstandsfähigem Glas, die an einem Ende rund geschlossen, am anderen nach dem Einfüllen der Substanz zu einer dickwandigen Kapillare ausgezogen und dort ebenfalls zugeschmolzen werden. Auf tadelloses Zuschmelzen ist großer Wert zu legen, wenn das Platzen beim Erhitzen vermieden werden soll. Zum Erhitzen werden solche Röhren in „Bombenöfen“ (siehe weiter unten) eingelegt. Wenn Einschmelzröhren mit Inhalt auf Temperaturen erhitzt werden sollen, bei denen Glas bereits erweicht, müssen besondere Vorkehrungen gegen das Aufblasen der Röhren getroffen werden. Man schiebt sie dann in ein knapp darüber gehendes Schutzrohr aus Metall (z. B. Eisen), das durch eine aufgeschraubte Kappe verschlossen wird. Auf diese Weise gelingt das Erhitzen bis auf Rotglut.

Das Erhitzen von Substanzen in einem Strome eines bestimmten Gases bei zuverlässigem Ausschlusse der Luft erfolgt in Röhren aus schwerschmelzbarem oder feuerbeständigem Material. Hierzu eignen sich die „Verbrennungsröhren“ aus Kaliglas; das früher vielfach gebrauchte böhmische Hartglas wird nur noch wenig verwendet. Für noch höhere Temperaturen sind Röhren aus geschmolzenem Quarz (ganz durchsichtige aus geschmolzenem Bergkristall sind sehr teuer; durchscheinende oder ganz undurchsichtige leisten vielfach dieselben Dienste und kosten erheblich weniger), sowie aus glasiertem Porzellan geeignet. Prüfung auf Gasdichtheit ist anzuraten. Die zu erhitzende Substanz pflegt man in ein „Schiffchen“ aus Porzellan, Quarz, Platin und dergleichen zu bringen, das in das Glührohr eingeschoben wird. Auch Erweiterungen im Rohre selbst können zur Aufnahme der Substanz dienen (Kugelröhren).

Das Erhitzen, Rösten, Verbrennen und Schmelzen von Substanzen an der Luft erfolgt in den allermeisten Fällen in Tiegeln (Schmelztiegeln). Durch Auflegen des Tiegeldeckels wird das Verstäuben, Wegfliegen und Verspritzen des Inhalts sowie seine Verunreinigung verhindert.

Die Form des Tiegels ist etwas verschieden; es gibt flache und weite, tiefe und enge, solche mit kreisrundem Querschnitt (die gewöhnliche Form), aber auch mit eckigem. Auch Tiegel mit Ausguß werden hergestellt. Die tiefen, engen Tiegel (Rose-Tiegel) dienen auch zum Erhitzen in einem Strome eines beliebigen Gases, das dann durch eine Durchbohrung des Deckels vermittels eines Gaseinleitungsrohres (aus Porzellan) zugeleitet wird. Am häufigsten gebraucht werden Porzellantiegel, die innen und außen glasiert sind; Rose-Tiegel sind gewöhnlich nur außen glasiert. Aber auch sehr viele andere Materialien kommen für die Herstellung von Tiegeln in Anwendung je nach dem Gebrauchszweck. Zu nennen sind hier Chamotte, hessischer und englischer Ton, Magnesia (für sehr hohe Temperaturen), Quarzglas, neuerdings auch Zirkonerde[1]), Retortenkohle, Graphit, von Metallen in erster Linie Platin, sodann Gold (als Ersatz für Platin kommt seit den Zeiten außergewöhnlicher Steigerung der Platinpreise auch eine Legierung von 90% Gold und 10% Platin auf den Markt, die ohne Gefahr bis 900° erhitzt werden darf), Silber, Nickel, Eisen, endlich für Versuche bei Temperaturen zwischen 1700° und 2000° reines Iridium.

Die Anwendung von Gold und Silber beschränkt sich auf besondere Fälle: ersteres für Quecksilberbestimmungen, letzteres für Schmelzen von Aetzalkalien; beide Metalle sind ja relativ leicht schmelzbar: Gold bei 1064°, Silber bei 961°. Aus Platin werden auch „Fingertiegel“ (oder Röhrentiegel), die nahezu Reagensglasform haben, hergestellt (für besonders analytische Zwecke). Zu analytischen Arbeiten werden ganz vorwiegend Tiegel aus Porzellan, Platin oder Quarz benutzt. Die Filtertiegel nach Gooch (Porzellan) und Neubauer (Platin) wurden bereits bei den Filtern besprochen.

Viele Operationen, zu denen gewöhnlich

[1]) Königl. Porzellanmanufaktur, Berlin. Fabrikmäßige Herstellung fraglich. Vgl. R. Riecke, Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde, Z. f. angew. Chem. 23, 1019 (1910).

Tiegel dienen, können auch, wenn größere Substanzmengen in Frage kommen, in Schalen vorgenommen werden. Das hauptsächlichste Anwendungsgebiet der Schalen sind aber das Eindampfen, Abdampfen und Entwässern, wofür sie eine besonders geeignete Apparatenform darstellen, weil die Kommunikation mit der Umgebung in viel größerer Fläche als bei den Tiegeln stattfindet. Schalen aus Porzellan, Quarz, Platin, Platin-Gold, Silber sind in der Regel halbkugelig geformt. Glasschalen werden auch mit ebenem Boden und mit senkrechter Seitenwand hergestellt und viel verwandt (Kristallisierschalen). Die meisten Schalen besitzen einen Ausguß. Sehr bequem sind Schalen mit Griff (alles aus einem Stück geformt). Ueber Abdampfgefäße besonderer Art, die sogenannten „Enten" siehe den Artikel „Chemische Arbeitsmethoden", Abschnitt „Abdampfen".

Einiges über Eigenschaften, Verwendung und Behandlung von Geräten aus Platin und Quarz:

Platingeräte. Die Verwendungstemperatur der Platingeräte ist nach oben hin durch den Schmelzpunkt des Platins (1744°) begrenzt. Sein hoher Schmelzpunkt und die geringe chemische Angreifbarkeit verleihen dem Platin seinen praktischen Wert. Durch Legierung mit vielen anderen Metallen sinkt der Schmelzpunkt. Es ist darum unzulässig, leicht schmelzbare Metalle, die sich mit Platin legieren, in Platingeräten zu erhitzen oder ihre Verbindungen darin Operationen auszusetzen, bei denen die Metalle selbst entstehen können (Reduktion). Besonders gefährlich sind Antimon, Blei, Zink. Man fasse glühende Platingeräte prinzipiell nur mit Platin an (Zangen mit Platinbewickelung usw.). Ferner nimmt Platin in der Hitze leicht Kohlenstoff auf und wird dadurch brüchig; es darf daher niemals mit leuchtenden Flammen erhitzt und bei entleuchteten nur in den farblosen Mantel, nicht in den blauen Kern gebracht werden. Bei höherer Temperatur wird Platin von Schwefel angegriffen, in besonders hohem Grade aber von Phosphor unter Bildung leicht schmelzbaren Phosphorplatins. Phosphate dürfen daher in Gegenwart von Reduktionsmitteln nicht in Platingeräten erhitzt werden.[1]) Es ist dabei stets zu berücksichtigen, daß Wasserstoff durch glühendes Platin leicht diffundiert, und daß in unvollständig verbrannten Flammengasen stets merkliche Mengen von Wasserstoff vorhanden sind. Häufig kann man sich durch Einstellen des Platingeräts in ein Schutzgerät (aus Porzellan usw.) helfen, am besten aber durch Erhitzen im elektrischen (Platin-)Ofen. Chemisch angegriffen wird Platin in hohem Grade durch schmelzende Alkalien, Cyanide und Sulfide oder solche Schmelzen, in denen sich derartige Stoffe bilden. Auch Soda-Salpeterschmelzen greifen etwas an, was jedoch nur für die Zusammensetzung der Schmelze von Bedeutung ist. Königswasser und alle Flüssigkeiten, aus denen sich Chlor entwickelt, lösen Platin, namentlich in der Wärme. Die Reinigung von Platingeräten geschieht zweckmäßig durch vorsichtiges Scheuern erst mit feuchtem, dann mit trockenem Seesand.

Quarzgeräte. Quarzglas aus Bergkristall (durchsichtig) beginnt erst bei etwa 1500° zu erweichen, das undurchsichtige etwas tiefer. Längere Zeit auf Temperaturen über 1000° erhitzt, zeigt Quarzglas allmähliche Entglasung (Trübwerden infolge von Kristallisation). Sehr unempfindlich ist Quarzglas gegen die schroffsten Temperaturänderungen. Durch sehr viele Salze flüchtiger Säuren (z. B. Alkalichloride) wird Quarzglas in der Hitze angegriffen, noch energischer durch alkalische Schmelzen (Alkalischmelze, Carbonatschmelze), überhaupt durch alle Schmelzen, die zum Aufschließen auch der Silikate dienen, ferner durch feuerflüssige Phosphorsäure. Viele Metalloxyde vereinigen sich bei höheren Temperaturen ebenfalls mit Quarz. Stark reduzierende Substanzen (wie manche Metalldämpfe) greifen in der Hitze ebenfalls stark an. Quarzgeräte können bei höheren Temperaturen an Stelle von Porzellan oder Kaliglas verwendet werden, jedoch nicht ohne weiteres statt Platin. Wichtig ist das Verhalten von Quarzglas gegenüber wässerigen Lösungen. Für Präzisionsarbeiten sollten nur Quarzgeräte (die in jeder beliebigen Form hergestellt werden) benutzt werden; denn saure Lösungen sind, mit Ausnahme der stark angreifenden Flußsäure, ohne Einwirkung, ebenso neutrale Lösungen; dagegen lösen Alkalicarbonate und Laugen reichlich Quarz auf[1]). In den meisten vorkommenden Fällen stellt Quarz gegenüber auch den besten Gläsern das bei weitem beständigere Material dar. Quarzglas, das mit den Fingern angefaßt wurde, trübt sich an den betreffenden Stellen beim Erhitzen (Kochsalzeinwirkung). Vorheriges Abreiben mit Alkohol ist zu empfehlen.

6. Apparate zur Erzeugung, Zufuhr und Abfuhr von Wärme. Als Wärmequelle dienen bei chemischen Arbeiten kaum noch Kohleöfen (nur für besondere präparative Arbeiten), selten Spiritusbrenner (wenn der Schwefelgehalt des Leuchtgases stören könnte); das weiteste Feld der Anwendung hat sich der Gasbrenner nach dem Prinzip des Bunsen-Brenners erobert. Bekanntlich reißt bei ihm das aus einer Spitze entströmende Leuchtgas Luft mit und verbrennt an der Mündung des Brennerrohres mit schwach oder praktisch nicht leuchtender Flamme, je nach der Menge der mitgeführten Luft. Eine Vorrichtung zur Regulierung der Luftzufuhr (Hülse) ist bei jedem Brenner erwünscht. Durch vollkommene Absperrung der Luft wird die entleuchtete Flamme in eine leuchtende verwandelt. Auch zur Regulierung der Gaszufuhr sind viele Brennerkonstruktionen eingerichtet. Praktisch sind Brenner mit einer vor dem Gasregulierhahn abge-

[1]) Siehe W. C. Heraeus, Ueber die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen, Z. f. angew. Chem. 15, 917 (1902).

[1]) Siehe F. Mylius und A. Meusser, Ueber die Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium, Z. f. anorg. Chem. 44, 221 (1905).

zweigten, daher dauernd (aus einem dünnen Röhrchen) brennenden Zündflamme (Sparflamme). Alle die sehr zahlreichen Brennerkonstruktionen zu nennen, würde zu weit führen. Ihrer Wirkung nach kann man neben den gewöhnlichen, am meisten gebräuchlichen Brennern mittlerer Leistung die kleinflammigen Mikrobrenner und Sparbrenner, andererseits die sehr leistungsfähigen Brenner nach dem System von Fletcher und von Teclu unterscheiden. Bei letzteren beiden kann die Luftzufuhr so ergiebig gemacht werden, daß sehr heiße, brausende Flammen entstehen. Um das „Zurückschlagen" der Flamme in das Brennerrohr zu verhüten, wird vielfach ein Drahtnetz (Sieb) in der Brennermündung angebracht oder auf den Brenner aufgesetzt. Vor seitlichem Zug geschützt und zu ruhigem, gleichmäßigem Brennen veranlaßt werden die Flammen durch Schornsteine, zylindrische oder schwach konische Apparate aus Eisenblech, die durch Aufklemmen oder Festschrauben am Brennerrohr direkt befestigt oder auf einen auf das Brennerrohr aufgeschraubten Haltering (Stern) aufgesetzt werden. Auch Glimmerzylinder sind als Windschutz in Gebrauch. Was die Form der Flamme angeht, so herrscht auch hier entsprechend den verschiedenen Verwendungszwecken die größte Mannigfaltigkeit. Durch geeignet geformte Brenneraufsätze, die auf die Mündung aufgeschoben werden, kann die Flamme zu einer flachen Scheibe (Schnittbrenner, Schwalbenschwanz) oder zur Kreuzform umgewandelt, auch in zahlreiche kleine Flämmchen aufgelöst werden (Pilzbrenner). Vielfach ordnet man die kleinen Flämmchen im Kreise an, gibt auch der zusammenhängenden Flamme die Gestalt eines oder mehrerer konzentrischer Zylindermäntel oder eines Kranzes aus radial stehenden Scheiben. Leuchtende oder auch entleuchtete Flammen läßt man zu manchen Zwecken aus engen Löchern in der Wandung gerade oder zur Spirale geformter Röhren herausbrennen. Zur Steigerung der Heizwirkung dienen Mehrflammenbrenner, bei denen die Rohre eng nebeneinander angeordnet sind, zur Verteilung der Wirkung auf eine längere Strecke die Reihenbrenner mit in bestimmten Abständen in einer Linie stehenden Rohren. Zur letzteren Art gehören die Heizsysteme der Verbrennungsöfen, zahlreiche in einer Reihe angeordnete Bunsenbrenner, über denen sich eine Rinne zur Aufnahme des Verbrennungsrohres befindet, während der Raum oberhalb des letzteren durch zwei Reihen dachförmig aneinanderschließender Kacheln abgegrenzt wird. Auf diese Weise wird die Hitze oberhalb des Verbrennungsrohres vortrefflich zusammengehalten. Als Ersatz für Gasbrenner, wo Leuchtgas fehlt, haben sich die Benzin- und Petroleumbrenner nach dem System von Barthel ausgezeichnet bewährt. Die großen Petroleumgebläse der genannten Konstruktion, bei denen das Heizmaterial durch den Druck komprimierter Luft in einen stark erhitzten Vergaser injiziert wird, um aus diesem als kräftige, viel Luft mitreißende Stichflamme auszutreten, können mit den besten Gasgebläsen in Wettbewerb treten. Um einer Flamme eine bestimmte Richtung auf einen lokal zu erhitzenden Gegenstand zu geben und sie gleichzeitig nach Bedarf zu entleuchten, dient seit langen Zeiten das Lötrohr. Sein richtiger Gebrauch (ohne Unterbrechung der Atmung) ist eine Kunst, die viel zu wenig bekannt ist und geübt wird. In größerem Maßstabe wird das gleiche Ziel von den Gasgebläsen erreicht. Man benutzt sie zur Erzielung höherer Hitzegrade. Große, regulierbare Gasflammen werden durch einen kräftigen, ebenfalls regulierbaren Luftstrom angeblasen und in eine sehr heiße Stichflamme verwandelt. Man macht die Gebläse in der Regel in einem Gelenk (am besten Kugelgelenk) beweglich, um die Flamme nach beliebigen Richtungen lenken zu können. Noch höhere Temperaturen, als beim Anblasen mit Luft, erhält man bei der Verwendung von Sauerstoff zum gleichen Zwecke, eine weitere Steigerung endlich beim Ersatz des Leuchtgases durch reinen Wasserstoff (Knallgasgebläse). Das Prinzip des für letzteres Heizmaterial oft gebrauchten Daniellschen Hahnes ist im Gasgebläse ebenfalls gegeben. Schon im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse kann man Quarz, Platin, ja sogar Iridium leicht schmelzen. Die Gebläseluft wird entweder einem Blasebalg oder einem automatischen Gebläse (Wasserstrahlgebläse, Ventilatorgebläse, Druckluftleitung von einer Kompressionspumpe) entnommen.

Noch wirkungsvoller als an freier Luft ist das Erhitzen in einem Ofen, in dem die Wärme zusammengehalten wird. Es sind das aus feuerfester Masse (Chamotte) bestehende oder mit feuerfestem Material ausgekleidete Hohlräume, in welche die Flamme eines oder mehrerer Brenner oder Gebläse hineinschlägt. Es gibt hier ebenfalls zahlreiche Systeme, unter denen sich diejenigen mit Vorwärmung von Luft oder Gas oder beider durch rasche und energische Wirkung auszeichnen.

Die Form des Heizraums kann verschieden sein. Der zu erhitzende Gegenstand kann direkt den Heizgasen ausgesetzt oder in einen von den Flammengasen umspülten, von außen zugänglichen Behälter (Muffel) gestellt werden (Muffelöfen). Die Gasöfen zeichnen sich vor den früher allgemeiner gebrauchten Oefen mit festem Heizmaterial (Kohle, Koks) durch die viel bequemere Handhabung und schnellere Wirkung aus.

Bombenöfen (Schießöfen) dienen zum Erhitzen von Einschmelzröhren (Bombenröhren). Sie sind Kästen aus starkem Eisenblech, in denen die zur Aufnahme der Glasröhren bestimmten dickwandigen, eisernen Schutzrohre (wegen der Gefahr des Platzens der Bombenröhren) liegen. Die Schutzrohre sind an einem Ende verschraubbar und münden mit dem offenen Ende auf den Splitterfänger, einen vorgesetzten Anbau aus Blech (und Drahtnetz). Der Heizraum wird von unten durch Reihenflämmchen erwärmt; ein Thermometer ist durch die obere Wand geführt. Ueber den eigentlichen Heizraum stülpt man manchmal noch einen besonderen Schutzkasten. Schießöfen sollten wegen der Gefahr ernster Explosionen stets in einem besonderen, nur dafür bestimmten Raume aufgestellt werden.

Für manche Zwecke sind Schießöfen mit Schüttel- oder Schaukeleinrichtung sehr brauchbar.

Einen festen Platz unter den Laboratoriumsheizapparaten haben sich in neuerer Zeit die elektrischen Oefen errungen. Man kann zwei Haupttypen, nämlich solche mit Widerstandsheizung und solche mit Lichtbogenheizung, unterscheiden. Der wichtigste Vertreter der ersteren Gruppe ist der Widerstandsofen mit Platinwickelung (der Firma W. C. Heraeus, Hanau). Um ein Rohr aus feuerfester Masse ist eine sehr dünne Platinfolie (die vor dem früher gebrauchten Draht den Vorzug viel besserer Wärmeübertragung an das Heizrohr besitzt) spiralig aufgewickelt. Durch einen elektrischen Strom wird die Folie zum Glühen erhitzt. Die Isolation gegen die Umgebung erfolgt durch einen mit Asbest umkleideten, mit Asbestfasern gefüllten, vom Heizrohr noch durch ein Chamotterohr getrennten Blechmantel. Solche Oefen werden als Röhren-, Tiegel-, Muffel- und Verbrennungsöfen gebaut. Sehr bequem sind die vertikal, um eine horizontale Achse beweglichen Senköfen, die mehreren Zwecken dienen können.

Die Haltbarkeit der Platinfolienöfen ist bei richtiger Behandlung recht groß. Wesentlich ist dabei, daß beim Anheizen die angegebene zulässige Stromstärke unter keinen Umständen überschritten, auch über die zulässige Maximaltemperatur nicht hinausgegangen wird. Ferner muß beim Anheizen mit Gleichstrom höherer Spannung (220 Volt) der Strom öfters kommutiert werden, weil die Substanz des Heizrohres bei höheren Temperaturen in gewissem Grade der Elektrolyse und die Spirale dabei der Auflösung unterliegt.

Für Temperaturen bis etwa 1000° kann man sich Widerstandsöfen mit einer Wickelung von Nickeldraht aus Tonzellen mit Kieselgurisolation höchst einfach selbst herstellen.

Ein großer Vorzug der Platinwiderstandsöfen liegt in der vollkommenen Abwesenheit reduzierender Heizgase und in der vorzüglichen Regulierbarkeit und Konstanz der Temperatur (wird gewöhnlich mit einem Thermoelement — Pyrometer nach Le Chatelier — gemessen). Steht Wechselstrom zur Verfügung, so ist das für die Haltbarkeit der Folienöfen nur von Vorteil.

Eine andere Art von Widerstandsöfen benutzt die Erhitzung vom Strome durchflossener Kohlerohre. Hier sind im Gegensatze zu den Folienöfen kleine Spannungen, aber sehr hohe Stromstärken erforderlich. Sehr praktisch ist die Benutzung eines Wechselstromtransformators für diesen Zweck. Solche Einrichtungen (Gebr. Ruhstrat, Göttingen) haben sich z. B. für metallographische Arbeiten trefflich bewährt.

Auf ähnlichem Prinzip, jedoch wohl auch unter Mitwirkung kleiner Lichtbögen, beruhen die Kryptolöfen, in denen eine gekörnte Widerstandsmasse (Kryptol) durch einen elektrischen Strom erhitzt wird. Kryptolheizvorrichtungen werden in den verschiedensten Anordnungen für die mannigfachsten Zwecke hergestellt und besitzen den Vorzug, apparativ äußerst einfach zu sein. Die Konstanz der Temperatur ist allerdings etwas mangelhaft; doch kommt es darauf ja häufig nicht so sehr an.

Die Hitze des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohleelektroden und insbesondere des positiven Pols, des „Kraters", wird in den Kohlebogenöfen ausgenutzt. Man erreicht hierin die höchsten bisher künstlich erzielten Temperaturen. Die erforderlichen Stromstärken sind ziemlich groß, von einigen hundert Ampère bei den Versuchsschmelzöfen der Gold- und Silberscheideanstalt (Frankfurt a. M.) bis zu mehreren tausend Ampère bei großen Kalkblocköfen des Moissanschen Typus. Die Verwendung solcher Oefen verlangt also begreiflicherweise außerordentliche apparative Hilfsmittel. Als Ofenmaterial kommen nur die feuerfestesten Substanzen, wie Kalk oder Magnesia, in Frage. Ofen und Elektroden sind jedoch recht billig zu beschaffen; teuer ist nur die Starkstromanlage.

Für Erhitzung von Geräten, die in ihrem ganzen Umfange auf bestimmte Temperaturen in mäßigen Grenzen erwärmt werden sollen, werden Heizbäder benutzt. Luftbäder bestehen einfach aus einem geeigneten, unten geschlossenen Gefäß (Blechtopf), das von außen erhitzt wird, während der zu erwärmende Gegenstand in den Innenraum eingehängt wird. Man kann auch den Innenraum von den Heizgasen durchstreichen lassen, wenn es auf vollkommene Gleichmäßigkeit der Temperatur nicht ankommt. Als Luftbäder werden häufig die oben besprochenen

Trockenschränke benutzt, die man dann zweckmäßig mit einem Thermoregulator (siehe unten) versieht. Füllt man den Innenraum mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, so erhält man ein Flüssigkeitsbad. Wasserbäder werden in weitem Umfange zur Erhaltung sehr konstanter Versuchstemperaturen verwendet. Solche Bäder heißen dann Thermostaten. Die Gefäße werden häufig durchsichtig gewählt. Die Temperaturkonstanz wird durch einen Thermoregulator erzielt. Die Wirkung des Regulators besteht in der Verminderung oder Unterbrechung der Erwärmung, sobald die gewünschte Temperatur überschritten wird, ihrer Verstärkung oder Wiederherstellung, sobald Unterschreitung erfolgt. Dazu wird gewöhnlich die Ausdehnung einer Flüssigkeit (Toluol, für höhere Temperaturen Quecksilber) benutzt, die den Gaszufluß zum Heizbrenner (eine Zündflamme muß natürlich dauernd brennen) variiert oder durch Schließen oder Oeffnen elektrischer Kontakte die nötigen Veränderungen bewirkt. Wichtig ist bei Thermostaten die ausreichende Durchmischung der Badflüssigkeit, die man durch ein mechanisches Rührwerk besorgen läßt. Liegt die Außentemperatur nur wenig unterhalb der gewünschten Versuchtstemperatur, so läßt sich ein befriedigendes Arbeiten des Regulators oft nur durch gleichzeitiges Kühlen der Badflüssigkeit vermittels einer von kaltem Wasser durchflossenen Kühlschlange erreichen. Unter Wasserbädern versteht man gewöhnlich Wasserdampfbäder. Die zu erwärmenden Gegenstände werden auf ein Metallgefäß, in dem Wasser kocht, gestellt. Als Deckel dienen Platten mit Löchern verschiedener Größe oder konzentrisch aufeinanderzulegende Wasserbadringe, deren Oeffnung der Größe des fraglichen Gegenstandes angepaßt wird. Sehr bequem sind „Irisverschlüsse“, bei denen die Weite der Oeffnung durch einfache Drehung variiert wird. Die zu erhitzenden Gegenstände werden teils nur von unten durch den Dampf erwärmt (z. B. Abdampfschalen), teils können sie auch in den Dampfraum selbst und sogar in das siedende Wasser eingesenkt werden. Es sind Wasserbäder sehr verschiedener Formen in Anwendung. Sehr rasch anzuheizen sind die trichterförmigen Bäder, bei denen das Wasser nur den ganz schmalen Unterteil des Bades zu füllen braucht. Das verdampfende Wasser muß selbstverständlich bei längerer Versuchsdauer ersetzt werden, weil sonst das Bad leer wird und durch zu starke Erhitzung verdorben werden kann. Zur Erhaltung konstanten Niveaus kann eine Mariottesche Flasche dienen oder kontinuierlicher Wasserzulauf aus der Wasserleitung mit Ueberlaufvorrichtung für eine bestimmte, regulierbare Niveauhöhe (Wasserbäder mit konstantem Niveau). Als Material für Wasserbäder dient vielfach Kupferblech, auch emailliertes Eisen. Die Ringe und Deckel macht man aus Kupfer oder Porzellan (letztere sind sehr sauber). Um die Entzündung der Dämpfe brennbarer Flüssigkeiten an der Heizflamme beim Abdampfen zu verhindern, setzt man die Flamme in einen Schutzkäfig aus Drahtnetz. Für feuergefährliche Flüssigkeiten ist aber überhaupt die Anwendung eines eigentlichen Dampfbades oder elektrische Heizung (Platten mit Heizdrahteinlage, Kryptolheizung, Heizung durch die Wärme von elektrischen Glühlampen) vorzuziehen. Dampfbäder gleichen äußerlich vielfach den Wasserbädern; nur wird der Dampf nicht im Bade selbst erzeugt, sondern aus einer vorhandenen Dampfleitung zugeführt. Auch das Einleiten von Wasserdampf aus der Dampfleitung oder aus einem besonderen Dampferzeuger direkt in die zu erhitzende Substanz wird oft ausgeführt (Wasserdampfdestillation).

Sollen Thermostaten bei Temperaturen benutzt werden, bei denen Wasser schon rasch verdampft, so empfiehlt sich die Ueberschichtung des Wassers mit Paraffinöl. Man spart damit viel an Heizung. Auch die Isolation der Außenwand des Thermostaten mit Filzplatten u. dgl. ist dann zweckdienlich.

Für höhere Temperaturen werden Bäder mit einer Füllung von hochsiedenden Flüssigkeiten (Leinöl, Glycerin, Paraffin) benutzt (Oelbäder usw.). Noch höher kommt man mit Metallbädern (Woodsches Metall, Blei). Für viele Zwecke genügt die Erhitzung des unteren Teiles des Gefäßes, das man dann in eine mit trockenem Sand oder Flockengraphit gefüllte Sandbadschale einstellt (Sandbäder, Graphitbäder). Sandbadschalen werden in flacher und in halbkugeliger Form hergestellt (aus Eisenblech). Besonders für analytische Zwecke werden Aluminium-Heizblöcke nach Stähler wegen ihrer guten Temperaturkonstanz und großen Bequemlichkeit empfohlen.

Soll die Temperatur eines Gefäßes unter die der Umgebung gebracht oder die bei einem Prozesse entstehende Wärme rasch abgeleitet werden, so wendet man künstliche Kühlung an. Das erfolgt am einfachsten durch Einstellen des ganzen Gefäßes in ein Flüssigkeitsbad von entsprechender Temperatur (kaltes, fließendes Wasser, schmelzendes Eis, Kältemischungen, festes Kohlendioxyd, mit Aether oder Alkohol angerührt, flüssige Luft usw.). Auch kann man Gefäße mit Kühlflüssigkeit in die Reaktionsmasse tauchen oder darin schwimmen lassen. Am wirkungsvollsten sind Kühlschlangen, die vom Kühlmittel durchströmt werden. Unter Kühlern im engeren Sinne sind Apparate zu verstehen, die zur Abküh-

lung und Kondensation der Dämpfe siedender Flüssigkeiten dienen. Bei der gewöhnlichen Verwendungsart (zum Destillieren) fließt das Kondensat aus dem Kühler in das Vorlagegefäß; wird der Kühler senkrecht auf den Hals des Siedegefäßes aufgesetzt, so gelangt das Kondensat in das Gefäß zurück (Verwendung als Rückflußkühler, vgl. z. B. Fig. 8).

Die Kühler bestehen aus dem von der Kühlflüssigkeit durchflossenen Mantel und dem Innenrohr, in das der Dampf einströmt. Bei hochsiedenden Flüssigkeiten kann der Kühlmantel wegfallen, die umgebende Luft kühlt dann das Innenrohr schon genügend ab (Luftkühlung). Um die kühlende Oberfläche zu vergrößern, sind verschiedene Kühlerformen ersonnen worden. Das Innenrohr wird als Kugelrohr gestaltet, noch besser zur Spirale geformt (Schlangen- oder Spiralkühler), auch die Kühlflüssigkeit samt Mantel ins Innere der Dampfmasse eingeführt (Kugelkühler, s. Fig. 8), während von außen die Luftkühlung wirkt. Auch Flüssigkeitskühlung von außen und von innen ist gebräuchlich. Beim Kühlen wird zweckmäßig das Gegenstromprinzip angewandt (siehe den Artikel „Chemische Arbeitsmethoden"). Das Innenrohr kann in den Mantel mit Stopfen eingesetzt, durch Gummischlauch damit verbunden oder vollständig damit verschmolzen werden. Innenrohre aus besonderem Material (Zinn, Silber, Platin) werden für spezielle Zwecke gebraucht. Unter den Begriff Kühler fallen auch die zur partiellen Kondensation von Dämpfen dienenden, zwischen Destillierkolben und Kühler einzuschaltenden Fraktionieraufsätze, in denen eine automatische, fortgesetzte Fraktionierung durch Luftkühlung erfolgt.

7. Lichtquellen. Es kommen hier nicht die eigentlichen Beleuchtungszwecke in Frage, sondern die Verwendung des Lichtes zu chemischen Reaktionen (photochemischen Wirkungen). Die gewöhnlichen Beleuchtungsmittel, wie das Gasglühlicht und die elektrische Glühbirne, geben eine zu kleine Lichtintensität und sind insbesondere auch zu arm an kurzwelligen Strahlen, die in vielen Fällen von ausgezeichneter Wirksamkeit sind. Das Sonnenlicht, das von keiner künstlichen Lichtquelle erreicht wird, steht in mittleren Breiten kaum dauernd in ausreichendem Maße zur Verfügung. Von künstlichen Lichtquellen hoher Lichtintensität sind das Nernstlicht und das elektrische Bogenlicht (Kohlebogen) zu nennen. Das Nernstlicht gibt als Lichtstrahlung eines hocherhitzten festen Körpers (Magnesiastiftes) ein kontinuierliches Spektrum. Das Bogenlicht liefert ein Bandenspektrum (Cyanbanden des eigentlichen Flammenbogens), jedoch rührt der größte Teil der Lichtemission von den sehr hoch erhitzten Kohlenspitzen, namentlich der positiven Kohle (Krater) her, und dieser besitzt daher ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum; der Gehalt des Bogenlichtes an kurzwelligen Strahlen ist wesentlich höher als der des Nernstlichtes; auch die relative Lichtausbeute ist bedeutend besser. Wegen der eben erwähnten Verteilung der Lichtemission im Bogenlicht ist es rationell, den positiven Krater möglichst ausgiebig nach vorn strahlen zu lassen, unbehindert durch die negative Kohle. Das erreichen in trefflicher Weise die kleinen Projektionslampen der ehemaligen Frankfurter Physikalischen Werkstätten (Leybold, Cöln), bei denen die Kohlen einen spitzen Winkel bilden, und der Bogen durch einen Magneten ganz nach vorn geblasen wird. Den gleichen Effekt erzielt die von der Firma Leitz (Wetzlar) verwendete Anordnung der Kohlen senkrecht zueinander. Soll die Wärmewirkung als unerwünscht möglichst ausgeschaltet werden, so läßt man das Licht eine Wasserschicht (besser noch eine angesäuerte Ferrosalzlösung) passieren, deren Dicke der Intensität der Lichtquelle anzupassen ist. Jedoch geht hierbei, namentlich wenn das Kühlgefäß, wie meist, aus Glas besteht, auch ein bedeutender Teil der kurzwelligen Strahlung verloren. Kommt es weniger auf die Gesamtlichtintensität, als auf besonderen Reichtum an ganz kurzwelligen (ultravioletten) Strahlen an, so leistet die Quarzglas-Quecksilberlampe (Heraeus, Hanau) ausgezeichnete Dienste. Quarzglas ist im Gegensatze zum gewöhnlichen Glase für ultraviolettes Licht sehr durchlässig. Es versteht sich daher von selbst, daß man in den Strahlengang kein Glas einschalten, sondern nur Quarzgeräte verwenden darf, wenn man nicht den Hauptteil der Wirkung wieder einbüßen will.

Andererseits ergibt sich aus dieser Tatsache auch ein einfaches Mittel, um den verhängnisvollen Schädigungen, welche ultraviolette Strahlen auf das Auge ausüben, zu entgehen. Man wendet Schutzscheiben aus Glas an und arbeitet außerdem mit Quecksilberlampen aus Quarzglas nie ohne eine gut anschließende Schutzbrille.

8. Quellen für elektrische Energie. Abgesehen von Funken- und stillen Entladungen, bei denen nicht die Elektrizität an sich, sondern ihre thermischen oder aktinischen Wirkungen ausgenützt werden, und zu deren Erzeugung Induktorien, Elektrisiermaschinen oder Wechselstromtransformatoren (Verpuffungen im Eudiometer, Ozonisator) verwendet werden können, sind hier nur die eigentlichen elektrochemischen Prozesse zu berücksichtigen, da auf die rein thermische Wirkung des elektrischen Stromes

schon oben (bei den elektrischen Oefen) eingegangen wurde. Für elektrochemische Reaktionen, wie Elektrolysen, elektrolytische Oxydationen und Reduktionen, werden vorwiegend Elektrizitätsquellen mit niedriger Spannung und großer Kapazität benutzt. Hier nimmt eine beherrschende Stellung der Bleiakkumulator ein, der vielfach zu größeren Batterien vereinigt wird, die man zweckmäßig für Schaltung auf verschiedene Spannungen einrichtet (Einteilung in Serien). Sehr gebräuchlich sind aber auch einzeln oder zu zweien in Holzkästen eingebaute, transportable Akkumulatoren. Der Bleiakkumulator (Akkumulatorenfabrik A.G. Hagen i. W. und für transportable Akkumulatoren die Fabrik „Varta" in Cöln) hat die früher viel benutzten galvanischen Elemente nach Daniell, Meidinger, Bunsen, Leclanché und das Chromsäureelement praktisch gänzlich verdrängt. Die neuerdings auf den Markt gebrachten Eisen-Nickel-Akkumulatoren der Edison-Gesellschaft können wegen mancher Mängel noch nicht allgemein empfohlen werden. Daß für elektrochemische Zwecke auch Maschinenstrom verwendet werden kann, ebenso der Gleichstrom eines etwa vorhandenen Straßennetzes, bedarf kaum der Erwähnung. Einzelheiten verbieten sich jedoch an dieser Stelle.

9. Hilfsapparate. Es sollen in diesem Abschnitte diejenigen Apparate besprochen werden, die dem allgemein chemischen Gebrauche dienen, insbesondere zum Aufbau chemischer Versuchsanordnungen großenteils unentbehrlich und darum in jedem Laboratorium anzutreffen sind.

Stative sind Apparate, mit Hilfe deren Gegenstände in beliebiger Höhe und in beliebiger Stellung über dem Arbeitstisch schwebend eingespannt oder aufgebaut werden können. Sie bestehen aus einer massiven eisernen (Gußeisen) Grundplatte, in die ein runder oder mehrkantiger Stab aus Schmiedeeisen oder Messing eingeschraubt ist (mitten oder mehr nach einem Ende zu). An Stelle der Grundplatte werden vielfach auch schwere Dreifüße mit radial verlaufenden Füßen verwendet. Zum Festklemmen auf dem Arbeitstisch mittels Schraubenklemmen sind die Plattenstative geeigneter.

Höhe und Dicke der Stäbe und dementsprechend die Dimensionen der Platten und Füße sind sehr verschieden.

An den Stativstäben werden nun die Gegenstände in der gewünschten Höhe mit Zubehörapparaten befestigt. Die Verbindung zwischen Stab und Zubehörteil stellt gewöhnlich eine Muffe her, eine Vorrichtung von etwa halbzylindrischer Form, die auf den Stab von oben oder von der Seite aufgesteckt und daran mit einer Schraube festgeklemmt wird. Einfache Muffen sitzen fest am Zubehörteil; Doppelmuffen bestehen aus zwei gegeneinander um 90° um die gemeinsame Längsachse gedrehten Muffen in einem Stück. Die eine Muffe dient zum Anklemmen ans Stativ, die andere zum Befestigen des Zubehörteils. Bei Kreuzmuffen besitzt die eine Hälfte ein Kreuzlager, so daß die andere mit der „Bohrung" nicht nur senkrecht zum Stativstab (also in normaler Stellung horizontal), sondern auch parallel dazu gestellt werden kann. Noch mannigfacher ist die Stellbarkeit bei den drehbaren Doppelmuffen; hier läßt sich die eine Muffe um einen beliebigen Betrag um die gemeinsame Längsachse gegen die feststehende andere Hälfte drehen und dann in der gewünschten Stellung festklemmen.

Während mit gewöhnlichen Doppelmuffen und weiteren Zubehörteilen die eingespannten Gegenstände einmal vertikal verschoben, sodann in einer horizontalen und einer vertikalen Ebene gedreht werden können, kommt dazu bei Drehbarkeit der Doppelmuffe noch eine Bewegung in einer zweiten, auf der ersten senkrecht stehenden, Vertikalebene.

Zum Festhalten der Gegenstände dienen die Klemmen, Apparate, die entweder eine festsitzende Muffe haben oder, was zweckmäßiger ist, mit einem runden Stiel in die freie Oeffnung einer Doppelmuffe eingespannt werden. Die Klemmen besitzen zwei um eine gemeinsame Achse gegeneinander drehbare Backen, deren gegenseitige Näherung durch Anziehen einer Schraube erfolgt, während beim Lösen der Schraube meist automatisches Auseinandergehen der Backen erfolgt (Wirkung einer beim Schließen zusammengedrückten Feder). Die Größe und Form der Backen ist sehr mannigfach. Für die gewöhnlichen Zwecke kommt man mit den beiden gebräuchlichsten Formen aus, bei denen die eine Backe als Platte, die andere als dreiseitiges Prisma mit einer offenen Seite oder beide als Teile von Zylinderflächen ausgebildet sind, andererseits beide Backen die Form einer zweizinkigen Gabel haben. In letzterem Falle werden die Backen gegen den Stielteil oft nochmals beweglich gewählt (um eine zum Stiel senkrechte Achse als Ganzes drehbar). Zum Festhalten kleinerer Gegenstände eignet sich vortrefflich eine Greifklemme nach W. Ostwald („Hand"). Die Muffen bestehen gewöhnlich aus Gußeisen. Allzu gewaltsames Anziehen der Schraube bewirkt häufig Zersprengung. Die Innenseite der Klemmen wird in der Regel mit Kork, Tuch, Kautschuk usw. gepolstert.

Zur Aufstellung von Gegenständen in beliebiger und variabler Höhe kann man massive Platten mit Muffe am Stativ einspannen. Zum gleichen Zwecke werden auch Ringe mit Muffe oder mit Stiel (zum

Einklemmen in eine Doppelmuffe) benutzt; namentlich dann, wenn die fraglichen Gegenstände, wie Kolben, Bechergläser usw., erhitzt werden sollen. Größere Gegenstände werden dabei auf ein über den Ring gelegtes Drahtnetz gestellt, kleinere, wie Tiegel, in ein Dreieck eingehängt oder auf ein solches gestellt (Schalen). Zur Aufnahme von Trichtern benutzt man besondere, langstielige Filtrierringe (meist für besondere Filtrierstative mit dünnem Stab bestimmt), die eine Einlage von Porzellan erhalten (im Interesse der Sauberkeit). Auch Trichterhalter anderer Form sind gebräuchlich. Zum Einsetzen von Tiegeln sind ferner Metalldreiecke mit Muffe und verstellbaren Schrauben (um die lichte Weite zu variieren) bestimmt, auch Ringe mit derartigen Schrauben in Dreieckstellung.

Für elektrochemische Zwecke, bei denen die beiden Elektroden, die voneinander isoliert werden müssen, an einem Stativ befestigt werden sollen, sind die gebräuchlichsten Stative solche mit Stangen aus Glas und schwerem Metallfuß (Elektrolysenstative), sowie Elektrodenhaltern aus Metall (vernickeltes Messing), die meist einen seitlichen Einschnitt mit Klemmschraube zur Aufnahme der Elektrode und eine zweite Klemmschraube mit Bohrung zur Einführung des Zuleitungsdrahtes haben. Elektrolysierschalen aus Platin werden auf Metallringe mit Platinknöpfchen gestellt (diese treten an Stelle eines Elektrodenhalters).

Dreifüße aus Eisen (auf drei Beinen ruhende, flache Eisenringe) dienen zum Einhängen von Wasserbädern, auch zum Aufstellen zu erhitzender Gefäße (mit Drahtnetz), wenn diese nicht in bestimmter Höhe angebracht werden müssen, und ebenso zum Auflegen von Tiegeldreiecken.

Drahtnetze werden aus Eisen oder Messing in verschiedener Maschenweite gefestigt. Messingdrahtnetze wählt man zweckmäßig aus recht dichtem (mehrfachem) Geflecht, da dünne leicht durchschmelzen und verbrennen. Drahtnetze mit Asbesteinlage sind sehr dauerhaft, haben aber den Uebelstand, daß die Wärmezufuhr ziemlich langsam erfolgt; auch wird durch die Heizgase, welche um die kreisförmig in der Mitte angebrachte Einlage außen herumschlagen, der Oberteil der Gefäße zu stark erhitzt, was z. B. beim Rühren mit der Hand recht lästig sein kann. Um eine sehr allmähliche Erhitzung zu bewirken, benutzt man als Unterlage häufig überhaupt Asbestpappe. Soll die Erhitzung in einem aufsteigenden, gleichmäßigen Strome heißer Gase von gemäßigter Temperatur erfolgen, so bedient man sich mehrerer, in einigem Abstande übereinander angeordneter Drahtnetze (Trockenstative nach Finkener, sogenannte „Finkenertürme"). Tiegeldreiecke (Drahtdreiecke) bestehen gewöhnlich aus Eisendraht oder Nickeldraht mit einer schützenden Umhüllung von Röhren aus Ton oder Quarz. Auch Dreiecke, bei denen nur nach innen gerichtete Spitzen aus feuerfestem Material mit der Flamme in direkte Berührung kommen, werden benutzt.

Sollen Dreiecke zum Einstellen von Platintiegeln gebraucht werden (namentlich für quantitative Arbeiten), so sorgt man dafür, daß die Tiegelwand nur mit Platin in Berührung kommt, indem man die Seiten des Dreiecks in der Mitte mit Platinblech einwickelt, in das Dreieck ein engeres von Platindraht einhängt oder Dreiecke mit eingelassenen Platinknöpfen benutzt.

Tiegelzangen (Schmelztiegelzangen) zum Anfassen heißer Geräte (hauptsächlich Tiegel) werden aus Eisen, Messing, Bronze ohne oder mit Vernickelung, endlich — am dauerhaftesten — aus Reinnickel hergestellt. Zum Anfassen von Platingeräten umwickelt man die Spitzen mit Platindraht oder versieht sie mit massiven „Schuhen" aus Platin. Das gleiche geschieht im entsprechenden Falle mit Pinzetten, Geräten mit federnden Schenkeln, die häufig an Stelle der Tiegelzangen treten können.

Für Reagensgläser existieren besondere Halter (Reagensglashalter, Reagensglasklemmen), bei denen das Glas entweder zwischen zwei Backen aus dünnem Blech gebracht und durch Anziehen eines Schiebers festgeklemmt oder von zwei federnden Backen gehalten wird. Letztere Art wird aus Draht oder Blech und aus Holz (mit Gummifederung) gefertigt.

Zum Aufstellen von Reagenzgläsern sind hölzerne Reagensglasgestelle, in denen die Gläser eventuell in mehreren Etagen über- und hintereinander stehen, allgemein üblich. Meist besitzen diese Gestelle noch Holzzapfen, um die Gläser zum Abtropfen umgekehrt aufstellen zu können. Bretter mit solchen hölzernen Zapfen (Abtropfbretter, Abtropfgestelle) für alle möglichen Hohlgefäße sind in allen Laboratorien verbreitet. Zum Aufstellen von Geräten in bestimmter Höhe und zum Ausgleich von Höhendifferenzen werden da, wo eine Erhitzung nicht in Frage kommt, Holzklötze, verstellbare Tischchen, Kolbenträger mit verstellbarer Platte viel gebraucht. Sehr praktisch sind die Klötze nach Melde mit schrägen, rauhen Flächen (Samt), die bei Druck sehr fest aneinander haften bleiben und eine sehr bequeme Variation der Höhenstellung gestatten (neuere Konstruktionen nach diesem Prinzip bei Leybold, Cöln).

Für Röhren geben gabelförmige, der

Höhe nach verstellbare Röhrenträger eine sehr geeignete Unterstützung ab.

Blanke Eisenteile sind in der Luft des Laboratoriums raschem Verrosten ausgesetzt. Man versieht sie daher allgemein mit einem schützenden Anstrich. Früher wurde dazu gewöhnlich schwarzer Spirituslack benutzt; neuerdings kommt immer mehr Aluminiumbronze in Aufnahme, die sehr sauber und gefällig aussieht und sehr haltbar ist.

10. Einige Bezugsquellen. a) Chemische Laboratoriumsapparate aller Art: Paul Altmann in Berlin NW. — Dr. Bender und Dr. Hobein in München. — C. Desaga in Heidelberg. — Dr. H. Geißlers Nachf. Franz Müller in Bonn. — C. Gerhardt in Bonn. — Franz Hugershoff in Leipzig. — E. Leybolds Nachf. in Cöln (größtenteils übergegangen an Ströhlein u. Co. in Düsseldorf). — Dr. Rob. Muencke in Berlin NW. — Dr. Hermann Rohrbeck in Berlin NW. — Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N. (früher Kaehler u. Martini und Dr. Peters u. Rost). — Martin Wallach in Cassel. — Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin NW. — b) Metallteile: Julius Schober in Berlin SO. — c) Glas: Emil Gundelach in Gehlberg i. Thüringen. — Schott und Genossen in Jena. — Rheinische Glashütten A.-G. in Cöln-Ehrenfeld. — d) Glasbläsereien: Greiner und Friedrichs in Stützerbach i. Thüringen. — Ephraim Greiner in Stützerbach i. Thür. — Rob. Goetze in Leipzig und Fritz Köhler in Leipzig (besonders physikochem. Apparate). — Carl Kramer in Freiburg i. Br. — e) Porzellan: Königliche Porzellan-Manufaktur in Berlin (auch Magnesia und Zirkonerde). — Königliche Porzellan-Manufaktur in Meißen. — W. Haldenwanger in Spandau. — f) Steingut: Deutsche Ton- und Steinzeugwerke in Charlottenburg. — g) Quarz: W. C. Heraeus in Hanau und Dr. Siebert und Kühn in Cassel (durchsichtige Geräte). — The Thermal Syndicate Ltd., Wallsend-on-Tyne in England, Deutsche Vertretung: Deutsche Ton- und Steinzeugwerke in Charlottenburg (durchsichtige, durchscheinende und undurchsichtige Geräte). — h) Platin (und Platinmetalle; auch Silber): W. C. Heraeus in Hanau. — G. Siebert in Hanau. — i) Edelmetall: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. — k) Nickel: Deutsche Nickelwerke in Schwerte i. W. — l) Kork: Carl Lürssen in Delmenhorst.

Literatur. ***Arendt-Doermer***, *Technik der Experimentalchemie. Hamburg und Leipzig 1910.* — ***Heumann-Kühling***, *Anleitung zum Experimentieren. Braunschweig 1904.* — ***Ostwald-Luther-Drucker***, *Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig 1910.* — ***Weyl***, *Die Methoden der organischen Chemie. Leipzig 1909.*

A. Thiel.

Chemische Arbeitsmethoden.

Einleitung. 1. Allgemeine Arbeitsmethoden: a) Erhitzen, Glühen, Rösten, Veraschen, Trocknen (durch Erhitzen). b) Abkühlen, Kältemischungen. c) Schmelzen, Seigern, Aufschließen. d) Sieden (Kochen), Auskochen. e) Destillieren. f) Sublimieren. g) Verdunsten, Abdampfen, Einengen (Gradieren). h) Lösen, Digerieren (Auslaugen), Sättigen, Verdünnen, Auffüllen. i) Auskristallisieren, Ausfrieren, Animpfen, Umkristallisieren, Kristallauslese. k) Komprimieren, Kondensieren, Verflüssigen. l) Extrahieren, Ausschütteln, Perforieren, Dialysieren. m) Ausfällen, Aussalzen, Ausflocken, Klären, Dekantieren, Filtrieren, Kolieren, Auswaschen, Aufschlämmen. n) Trennen (Scheiden), Emulgieren. o) Trocknen (ausschließlich des Trocknens durch Erhitzen). p) Verschließen, Evakuieren. 2. Besondere Arbeitsmethoden: a) Brennen, Löschen. b) Färben, Beizen, Entfärben, Bleichen. c) Entfetten. d) Gerben. e) Aetzen. f) Amalgamieren und Verwandtes. g) Glasblasen.

Einleitung. Die nachstehenden Ausführungen über chemische Arbeitsmethoden stehen im engsten Zusammenhange mit dem Abschnitte „Chemische Apparate“. Dort sind im Interesse des besseren Verständnisses vielfach bereits kurze Anweisungen über die Handhabung einzelner Apparate gegeben worden, deren Wiederholung sich im folgenden um so mehr erübrigt, als die praktische Durchführung chemischer Arbeitsmethoden in sehr vielen Fällen eine Einsicht in den Artikel „Chemische Apparate“ erfordern wird. Andererseits war hinsichtlich der Verwendung mancher chemischen Apparate an der entsprechenden Stelle auf die im folgenden zu gebenden praktischen Anweisungen aufmerksam gemacht worden. Die Beziehungen sind also mannigfaltig und gegenseitig.

Als Grundsatz für die Auswahl und Behandlung des Stoffes soll auch hier gelten, daß, entsprechend dem Zwecke dieses Handwörterbuches, nur Methoden von allgemeiner Bedeutung und Wichtigkeit zu behandeln sind, deren Durchführung häufig dem auf den Nachbargebieten der Chemie arbeitenden Forscher obliegen wird. Allzugroße Spezialisierung verbot sich schon im Hinblick auf den zur Verfügung stehenden Raum, der es nicht gestattet, auf alle speziellen Zwecke des eigentlichen Chemikers Rücksicht zu nehmen. Letzterer besitzt ja auch teils schon jetzt, teils in Zukunft in den Handbüchern der chemischen Arbeitsmethoden von Weyl (organisch) und von Stähler (anorganisch) eine vollständige Materialzusammenstellung, mit welcher der hier vorliegende kurze Abschnitt in keiner Weise in Wettbewerb treten kann und sollte.

1. Allgemeine Arbeitsmethoden. 1 a) Erhitzen. Glühen. Rösten. Veraschen.

Trocknen. Die Zuführung von Wärme ist ein überaus häufig angewandtes Mittel, um chemische Reaktionen einzuleiten, zu beschleunigen, zu modifizieren oder in bestimmter Richtung zu Ende zu führen. Außer der Erhöhung der eigentlichen chemischen Reaktionsgeschwindigkeit kommt hier bei Reaktionen im heterogenen System (mehr als eine Phase) die Beschleunigung der Diffusion aus der Grenzschicht in Frage. Im letzteren Sinne wirkt auch die mechanische Vermischung der Phasen (Rühren, Schütteln, Umrühren).

Das **Erhitzen** von Flüssigkeiten erfolgt in Reagensgläsern, Bechergläsern, Kolben, Schalen u. dgl. Soll die Verdampfung möglichst vermieden werden, so wählt man enghalsige Gefäße, ebenso dann, wenn die Luft bei der Reaktion ausgeschlossen werden soll; in letzterem Falle verdrängt man die Luft durch ein anderes, geeignetes Gas, das mit Hilfe eines Stopfens mit doppelter Bohrung eingeleitet wird. Um Verdampfung und Luftzutritt zu verhindern, kann man in manchen Fällen mit gutem Erfolge eine die Oberfläche bedeckende Schicht einer geeigneten, schwerflüchtigen Flüssigkeit benutzen (bei wässerigen Lösungen z. B. Paraffinöl). Sollen Gase und Dämpfe zwar entweichen können, der Luft dagegen der Zutritt verwehrt werden, so ist ein Ventil (z. B. nach Bunsen) am Platze. Wenn nur der Verlust durch Verdampfung oder Wegsieden vermieden werden soll, setzt man auf das Erhitzungsgefäß einen Kühler vertikal auf, so daß das Kondensat aus dem Innenrohr in das Gefäß zurückgelangt (Erhitzen am Rückflußkühler). Häufig nimmt man das Erhitzen auch in ganz geschlossenen Gefäßen (Druckflaschen) vor, wobei jeder Substanzverlust natürlich wegfällt; auch die Luft kann man hierbei ausschließen, indem man die Gefäße vorher evakuiert oder mit einem anderen, geeigneten Gase füllt.

Doch hat man sich selbstverständlich in jedem Falle darüber klar zu werden, wie hoch der Druck bei der beabsichtigten Reaktion steigen kann; man wird dies vielfach aus vorhandenen Dampfdrucktabellen ersehen können. Wählt man Autoklaven, so bietet das Sicherheitsventil Schutz gegen Katastrophen. Erheblichere Binnendrucke kann man nur Einschmelzrohren als Erhitzungsgefäßen zumuten, doch ist man dann genötigt, größere Substanzmengen in Portionen zu teilen. Mit sehr hohen Drucken ist dann zu rechnen, wenn bei der Reaktion schwer zu verflüssigende Gase entstehen. Dann muß die Substanzmenge so bemessen werden, daß der Druck auch im ungünstigsten Falle nicht über die zulässige Grenze steigen kann.

Die einfachste Form des Erhitzens ist das Erhitzen auf freier Flamme. In der Regel wird dabei das Gefäß auf ein Drahtnetz gestellt, wodurch eine gleichmäßige Wärmeverteilung erzielt wird. Erfolgt das Erhitzen aus besonderen Gründen ohne Drahtnetz (Geräte aus gewöhnlichem Hüttenglas springen hierbei leicht), so sorgt man zweckmäßig durch vorheriges Berußen mit einer leuchtenden Flamme für gleichmäßigere Erwärmung. Den Gegensatz zum Erhitzen auf freier Flamme bildet das Erhitzen in irgend einem Wärmebade, wie Sandbädern, Flüssigkeitsbädern, Wasser(dampf)bädern, Luftbädern usw., das dann Anwendung findet, wenn die Wärmezufuhr allmählicher oder gemäßigter sein soll. Wärmebäder, bei denen keine offene Flamme verwendet wird (Dampfbad) oder die Flamme gegen den Zutritt brennbarer Gase besonders (durch einen Drahtnetzkorb) geschützt ist, sind zum Erhitzen brennbarer, leichtentzündlicher Flüssigkeiten vor allem am Platze. In solchen Fällen ist auch elektrische Heizung (Widerstandsheizung, Kryptolheizung) sehr praktisch. In jedem Falle ist dafür Sorge zu tragen, daß ein etwaiges Springen des Erhitzungsgefäßes, ein Ueberschäumen des Inhalts oder der Abfluß der brennbaren Dämpfe keine unerwünschten Folgen haben kann. Das Einleiten von Wasserdampf oder sein Durchleiten durch „Heizschlangen", die sich im Reaktionsgefäße befinden, ist gleichfalls eine ganz gefahrlose, gelegentlich anwendbare Erhitzungsform. In manchen Fällen kann man vom elektrischen Strome durchflossene Drähte (Heizspiralen) direkt in die Reaktionsmasse eintauchen.

Erhitzen auf höhere Temperaturen, insbesondere bis zur Emission von Strahlen so großer Intensität, daß sie als Licht wahrgenommen werden können, heißt **Glühen.** Die zu glühende Substanz wird in einem geeigneten Gefäß (Tiegel, Glührohr, Schiffchen im Rohr, kleine Proben auch auf einem Tiegeldeckel, Platinblech, in einer Platindrahtöse usw.) der Hitze eines Brenners (gewöhnlichen Bunsenbrenners, Teclubrenners), für höhere Temperaturen eines Gebläses, ausgesetzt (Glühen in freier Flamme oder vor dem Gebläse) oder in irgend einen Ofen gebracht, dessen Auswahl sich nach der Höhe der gewünschten Temperatur, auch wohl nach der Größe des Reaktionsgefäßes und sonstigen Umständen richtet. Von Wichtigkeit ist auch, ob beim Glühen Flammengase oder überhaupt reduzierende Gase ausgeschlossen werden sollen (elektrische Widerstandöfen mit Platinfolie). Zum Glühen in einer bestimmten Gasatmosphäre benutzt man am besten Schiffchen in Röhren, durch die ein langsamer Strom des betreffenden Gases durchgeleitet wird. Die Röhren werden, um sie über ein längeres Stück hin zu erhitzen, in die Flammen eines Reihenbrenners, einen

Verbrennungsofen oder einen elektrisch geheizten Röhrenofen gebracht. Aber auch das Einleiten von Gasen in erhitzte Tiegel leistet oft gute Dienste (Tiegel mit durchbohrtem Deckel nach Rose).

Ueber das Material der Glühgefäße läßt sich nur wenig Allgemeines sagen. Es muß der angewandten Temperatur und den eingebrachten oder zugeführten Reagentien standhalten. Näheres ist im Artikel „Chemische Apparate" zu finden. Eine durchgreifende Veränderung der Formart (des Aggregatzustandes) ist nicht der eigentliche Zweck des Glühens.

Von den Zwecken, denen das Glühen dient, seien genannt: Trennungen, z. B. Befreiung glühbeständiger Stoffe von flüchtigen (festen, flüssigen oder gasförmigen) Beimengungen (Ausglühen, besonders wirksam im Vakuum[1])); Zerlegung von Stoffen (Oxyde in Metall oder niederes Oxyd und Sauerstoff, Hydroxyde in Oxyde und Wasser[2]), (kristall)wasserhaltige Stoffe in wasserfreie und Wasser[2]), Carbonate in Oxyde und Kohlendioxyd[2]), Sulfate in Oxyde und Schwefeltrioxyd, Nitrate in Oxyde und Stickoxyde usw.); Durchführung von Reaktionen zwischen dem geglühten Stoffe und einem zugesetzten Reagens (wobei Verflüssigung oder Verdampfung des letzteren sowie eine Schmelzung usw. das Reaktionsproduktes eintreten kann: Glühen von Eisen mit Schwefel, von Phosphaten mit Kohlenstoff, von Kohlenstoff mit Siliciumdioxyd, organischer Halogenverbindungen mit Kalk) oder zwischen dem geglühten Stoffe und der umgebenden Luft bzw. einem zugeführten anderen Gase (Glühen von Kupfer an der Luft, von Kupferoxyd oder Eisenoxyd in Wasserstoff).

Eine besondere Art des Glühens an der Luft ist das Rösten. Es bezweckt in weiterem Sinne ein Zertrümmern und Auflockern (durch entweichende Gase) des Röstmaterials, oft unter gleichzeitiger Abspaltung flüchtiger Verbindungen, die in der Regel durch die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffes entstehen. In engerem Sinne versteht man darunter das Verbrennen- oder Verglimmenlassen von Schwermetallsulfiden durch zweckentsprechendes Erhitzen an der Luft.

Dabei geht der Sulfidschwefel größtenteils als Schwefeldioxyd weg, während Metalloxyde zurückbleiben. Ein Teil des Schwefels bleibt in manchen Fällen auch als Sulfat im Rückstande („Abbrände"), kann jedoch meist bei noch höheren Temperaturen als Schwefeltrioxyd, bzw. Schwefeldioxyd + Sauerstoff, gleichfalls entfernt werden. Die Sulfidrösterei ist von großer Bedeutung für die Hüttenpraxis, da sich die Metalloxyde leichter und bequemer zu Metall verarbeiten lassen als die Sulfide. Beim Rösten entweichen auch andere Bestandteile des Röstgutes (wie z. B. Arsen und Antimon) mehr oder weniger vollständig in Form flüchtiger Verbindungen.

Beim chlorierenden Rösten, das in einem Glühen an der Luft unter Zusatz von Alkalichlorid besteht, bilden sich auch Schwermetallchloride, deren Weiterverarbeitung in einzelnen Fällen einfacher ist.

Das Abrösten von Sulfiden wird auch in der analytischen Laboratoriumspraxis hier und da angewandt. Man hat dann dafür zu sorgen, daß beim Glühen die Luft in ausreichende Weise Zutritt erhält (siehe unter „Veraschen"), wird also Luft eventuell ins Reaktionsgefäß einleiten oder über die glühende Substanz hinwegleiten.

Das Veraschen (Verbrennen) dient zur Entfernung verbrennbarer Substanzen aus Gemengen und zur Isolierung und Gewinnung des glühbeständigen Rückstandes (z. B. zur Bestimmung des Aschegehaltes von Brennmaterialien, wie Kohle, Koks usw.), sowie zur Prüfung mancher organischen Stoffe auf mineralische Beimengungen (Zuckerveraschung). Am häufigsten findet das Veraschen im Laboratorium Anwendung zur Befreiung abfiltrierter Niederschläge vom Filtermaterial (Filtrierpapier). Das Papierfilter, von dem in vielen Fällen der Niederschlag zunächst größtenteils abgeschüttelt oder abgekratzt wird, unterwirft man der Verbrennung in verschiedener Weise. Ist zu befürchten, daß durch die Flammengase des verbrennenden Papiers der Niederschlag in unerwünschter Weise verändert (reduziert) wird, so sorgt man für möglichst reichlichen Luftzutritt, indem man das Filter mit einem Platindraht umwickelt und über einem Porzellanteller an freier Luft anzündet. Anderenfalls verascht man es in einem Tiegel, wobei immerhin bei zweckmäßiger Stellung der Flamme und des Tiegels auch noch genügende Luftzufuhr bewirkt werden kann. Man stellt den Tiegel stark geneigt auf ein Dreieck und erhitzt ihn vorwiegend am Boden, so daß die Flammengase nicht ins Tiegelinnere schlagen; weiterhin kann man auch zur Erleichterung und Sicherung der Luftzufuhr den Tiegeldeckel auf den unteren Tiegelrand schräg auflegen. Die Veraschung geht dann sehr rasch vonstatten.

Die Anwendung eines Gebläses ist überflüssig und sogar schädlich, da sie leicht zum Aufwirbeln und Wegtragen von Partikeln des Niederschlages führt. Auf letztere Möglichkeit ist überhaupt stets zu achten.

Es kann auch notwendig werden, die Veraschung mit einer Verkohlung des Filters bei bedecktem Tiegel zu beginnen, wenn nämlich der Niederschlag selbst beim Erhitzen anfangs reichlich Gase entwickelt und dabei leicht verstäubt. Immer ist zum Schluß der an den kälteren Teilen der Tiegel-

[1]) Metalldrähte werden z. B. am einfachsten in einem evakuierten Gefäße durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht.

[2]) Häufig auch „Calcinieren" genannt.

wand sich absetzende kohlige Rückstand unter stärkerem Erhitzen zu verbrennen.

Soll die Veraschung besonders schnell erfolgen oder beim Veraschen im Tiegel eine Reduktion gänzlich vermieden werden, so kann man das Filter mit einer Lösung von Ammoniumnitrat tränken und nach dem Eintrocknen veraschen. Das beim Glühen entstehende Stickoxydul führt die Veraschung rasch zu Ende. Die sicherste Methode, jede Reduktion zu vermeiden, ist jedoch die Anwendung eines anorganischen Filtermaterials (Asbest, Platinschwamm), also der Gebrauch von Filtertiegeln nach Gooch oder Neubauer.

In Platintiegeln kann man zur Zeitersparnis (Umgehung des Trocknens) in geeigneten Fällen Filter auch feucht veraschen. Porzellantiegel springen dabei leicht[1]).

Veraschungen in größerem Maßstabe werden am besten in Muffelöfen vorgenommen, in denen die Luft über die hocherhitzten Gefäße hinwegstreicht.

Zu den vorstehend besprochenen Arbeitsmethoden ist auch das Trocknen durch Erhitzen zu rechnen. Feuchte Gegenstände (Wägegläser, Filter, gepulverte Substanzen), die von anhaftendem Wasser oder adsorbiertem Wasserdampf befreit werden sollen, bringt man in Trockenschränke (Trockenkästen), wo sie einer Temperatur von etwas über 100° ausgesetzt werden.

Dieselbe Operation kann man natürlich auch zur Entfernung anderer flüchtiger Substanzen (Alkohol usw.) benutzen. Die anzuwendende Temperatur richtet sich immer nach der Flüchtigkeit des zu Entfernenden, auch nach der Beständigkeit des zu Trocknenden. Wenn man z. B. Wasser zunächst mit Alkohol wegspült und diesen dann durch Erwärmen (am besten unter gleichzeitigem Luftdurchsaugen oder Evakuieren) verdampft, kann man das Trocknen sehr rasch auch in mäßiger Wärme durchführen. Den Alkohol wiederum durch Aether zu verdrängen, der schon bei Zimmertemperatur rasch verdampft, ist wegen der in letzterem oft (spurenweise) enthaltenen Verunreinigungen nicht zweckmäßig.

Nach demselben Prinzip kann man auch Kristallwasser (oder andere Kristall-Lösungsmittel) ganz oder zum Teil entfernen: Entwässerung von Salzhydraten. Oft ist ein Teil davon schwieriger zu entfernen und wird darum wohl auch als fester gebundenes „Konstitutionswasser" betrachtet. Seine Austreibung gehört dann zu den beim Abschnitt „Glühen" besprochenen Operationen. Es versteht sich wohl von selbst, daß die durch Erhitzen getrockneten Gegenstände weiterhin so aufzubewahren sind, daß eine erneute Aufnahme von Feuchtigkeit nicht möglich ist (vgl. den Abschnitt 10 „Trocknen durch Trockenmittel").

1b) Abkühlen. Kältemischungen. So wie das Erhitzen zur Beschleunigung, dient das Abkühlen zur Verlangsamung von Reaktionen, die bei gewöhnlicher Temperatur zu heftig verlaufen oder sich durch die eigene Reaktionswärme selbst beschleunigen würden. Auch in qualitativer Hinsicht (Richtung der Reaktion) kann das Abkühlen (ebenso wie das Erhitzen) von Einfluß sein.

Auch für die Zwecke des Auskristallisierens und Ausfrierens wird das Abkühlen vielgebraucht, doch soll hier darauf noch nicht Rücksicht genommen werden, ebenso wie das durch Erhitzen bewirkte Schmelzen, Sieden, Lösen usw. erst später behandelt werden wird.

Als Kühlmittel empfiehlt sich eine tiefer temperierte Substanz von recht hoher Wärmekapazität. In dieser Hinsicht ist das Wasser besonders zweckmäßig und wird deswegen, nicht minder auch wegen seiner Wohlfeilheit und der Bequemlichkeit seiner Anwendung, in weitestem Umfange zum Kühlen benutzt.

Flüssigkeiten sind als Kühlmittel allein zweckmäßig, weil nur bei ihnen (von Gasen ist hier abzusehen) eine innige Berührung zwischen Kühlmittel und zu Kühlendem gesichert ist, auch durch Zirkulation leicht immer neue, noch kalte Mengen Kühlmittel herangeführt werden können.

Die einfachste Art der Kühlung besteht im Einstellen des Gefäßes, welches das zu Kühlende enthält, in ein geeignetes größeres Gefäß (Schale, Topf usw.) mit kaltem Wasser, wobei innen wie außen durch Bewegen, Rühren oder dergleichen für Durchmischung zu sorgen ist. Am besten ist ständige Erneuerung des Kühlwassers, falls die dadurch erreichbare Abkühlung genügt, also einfach Anschluß des mit Abfluß zu versehenden Kühlgefäßes an die Wasserleitung. Statt der Kühlung von außen kann man Innenkühlung verwenden, indem man eine von kaltem Wasser durchflossene Schlange (aus Glasrohr, Bleirohr usw.) in den zu kühlenden Gefäßinhalt einsenkt.

Energischere Kühlung erzielt man durch schmelzendes Eis. Nur selten wird man Eisstückchen in das Reaktionsgemisch usw. direkt einwerfen können; in der Regel wird man das Reaktionsgefäß in ein Kühlbad aus kleingestoßenem oder gemahlenem (Eismühle) Eis bringen.

Man kann dem Eis von vornherein Eiswasser zusetzen, um eine vollständigere Berührung zwischen Reaktionsgefäß und Kühlmittel zu erreichen; im übrigen entsteht ja auch sehr bald durch das Schmelzen des Eises genügend Wasser.

Kühlung mit schmelzendem Eis bietet den vielfach ins Gewicht fallenden Vorteil

[1]) Näheres über Veraschen usw. in den Lehrbüchern der analytischen Chemie, siehe das Literaturverzeichnis am Schlusse.

vollkommener Temperaturkonstanz des Kältebades. Noch tiefere Temperaturen wird man selten für die Zwecke des Abkühlens im engeren Sinne verwenden, vielmehr fast ausschließlich zum Ausfrieren, zum Kondensieren von Gasen und anderen Operationen, die erst später besprochen werden. Doch sollen die dazu dienenden Kühlmittel schon hier im Zusammenhange genannt werden.

Temperaturen bis etwa —60° erhält man bei Verwendung von Kältemischungen aus Eis und Salzen neben der gesättigten wässerigen Lösung.

Kommt es nur auf die Abkühlung selbst an, nicht auf Temperaturkonstanz des Bades, so genügt einfaches Vermengen von feingemahlenem Eis oder besser trockenem Schnee mit dem betreffenden Salze. Bei energischer Durchmischung sinkt die Temperatur ungefähr bis auf den „kryohydratischen Punkt", d. h. die Gleichgewichtstemperatur zwischen Eis, Salz und gesättigter Lösung, und läßt sich dort einigermaßen erhalten, wenn fortlaufend Sättigung der sich bildenden wässerigen Lösung erreicht wird.

Ist zuverlässige Temperaturkonstanz erforderlich, so schlägt man das umgekehrte Verfahren ein. Man läßt eine wässerige Lösung, die noch nicht ganz gesättigt zu sein braucht, unter Rühren gefrieren (Einstellen in ein Kältebad von noch tieferer Temperatur). Sobald die Lösung durch Ausfrieren von Eis gesättigt geworden ist, scheidet sich weiterhin Eis + Salz in konstantem Mengenverhältnis nebeneinander aus („Kryohydrat"), und die Temperatur bleibt nun konstant, bis die ganze Masse gefroren ist.

Die Gleichgewichtstemperaturen gibt für eine Reihe leicht zugänglicher Stoffe (und zwar für Bodenkörper der angegebenen Zusammensetzung) die folgende Tabelle.[1]) Durch Mischung verschiedener Salze kann man weitere Kombinationen hervorbringen. Zwei davon sind in der Tabelle enthalten.

Kältemischungen aus Eis, gesättigter Lösung und Salz.

Bodenkörper	Kryohydratische Temperatur
$NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$	— 0,24°
$KAl(SO_4)_2.12H_2O$	— 0,47°
$Na_2SO_4.10H_2O$	— 1,2°
K_2SO_4	— 1,55°
$FeSO_4.7H_2O$	— 1,824°
$Na_2CO_3.10H_2O$	— 2,1°
KNO_3	— 2,9°
$MgSO_4.12H_2O$	— 3,9°
$ZnSO_4.7H_2O$	— 6,55°
$BaCl_2.2H_2O$	— 7,8°
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	— 11°
KCl	— 11,1°
KBr	— 13°
NH_4Cl	— 15,8°
NH_4NO_3	— 17,35°
$NaNO_3$	— 18,5°
$(NH_4)_2SO_4$	— 19,05°
$NaCl.2H_2O$	— 21,2°
$MgCl_2.12H_2O$	— 33,6°
$K_2CO_3.xH_2O$	— 36,5°
$CaCl_2.6H_2O$	— 54,9°
$FeCl_3.6H_2O$	ca. — 55°
$ZnCl_2.4H_2O$	ca. — 62°
$NaCl + KNO_3$ oder $KCl + NaNO_3$	— 25°
$NaCl + NH_4NO_3$ oder $NH_4Cl + NaNO_3$	— 31°

[1]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen, 3. Aufl., S. 517 fg. Ostwald-Luther-Drucker, Hand- und Hülfsbuch usw., 3. Aufl., S. 101.

Noch tiefer kommt man auf sehr bequeme Weise durch Verwendung von Mischungen aus festem Kohlendioxyd (Kohlensäureschnee) und tief schmelzenden Substanzen. Gemische mit Aether oder mit Alkohol (letzteres als dicker Brei mit großem Ueberschusse an Kohlensäureschnee) zeigen dauernd nahezu die Temperatur des reinen, festen Kohlendioxyds, unter Normaldruck —78,34°; (die verbreitete Angabe, das Gemisch mit Aceton sei etwas kälter (—86°), ist falsch). Durch Evakuieren kann man Temperaturen bis unter —100° erreichen.

Ein auch noch ziemlich leicht zu beschaffendes Kühlmittel ist flüssige Luft, die im Handel zu haben ist. Sie zeigt, wenn frisch verflüssigt, —193°; ihre Temperatur steigt infolge der Verarmung an dem leichter flüchtigen Stickstoff allmählich bis auf etwa —186° (beide Angaben beziehen sich auf „gewöhnlichen" Luftdruck).

Flüssiger Wasserstoff und andere verflüssigte, reine Gase seien als Kühlmittel für besondere Fälle nur nebenher erwähnt.

1 c) Schmelzen. Seigern. Aufschließen. Das Schmelzen besteht in einer Ueberführung fester Körper in den flüssigen Zustand vermittels Wärmezufuhr. Je nach der Lage des Schmelzpunktes ist dazu Unterbrechung vorherigen Kühlens (bei Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind) oder künstliche Zufuhr von Wärme bis zu mäßiger, höherer oder höchster Temperatur erforderlich (leichtschmelzbare, schwerschmelzbare [strengflüssige] und schwerstschmelzbare [„feuerbeständige"] Substanzen).

Die Wahl der Wärmequelle und des Materials des Schmelzgefäßes richtet sich naturgemäß nach der Höhe des Schmelzpunktes, die des letzteren ebenso aber auch nach den Eigenschaften des zu Schmelzenden (etwaiger Angriff des Gefäßes durch die Schmelze).

Bis zu mäßigen Temperaturen werden vielfach Glasgeräte verschiedener Form benutzt (rund geblasene und gut gekühlte bis 300—400°, solche anderer Arten nicht weit über 100°), für höhere meist Tiegel (Schmelztiegel, seltener Schalen) aus Porzellan und anderem glüh-

beständigem Material (vgl. den Artikel „Chemische Apparate", Abschn. „Tiegel"). In Platingeräten dürfen keinerlei Metalle geschmolzen werden. Weiteres unter „Aufschließen". Die höchsten Temperaturen hält Magnesia aus (wird aber leicht brüchig), bei Luftabschluß Kohle, besonders Graphit.

Soll das Schmelzen in einer bestimmten Atmosphäre oder im Vakuum erfolgen, so verfährt man ganz ebenso, wie unter „Glühen" beschrieben (Tiegel mit Gaseinleitung, Schiffchen im Rohr, evakuierte und zugeschmolzene Gefäße).

Die Operation des Schmelzens findet sehr ausgedehnte Anwendung. Zunächst dient die Messung der Schmelztemperatur als einer wichtigen Eigenschaft jedes Stoffes zu seiner Charakterisierung; sehr häufig werden Stoffe durch die Schmelzpunktsbestimmung erkannt oder identifiziert, sowie auf Reinheit geprüft, Mischungen hinsichtlich ihrer Konstitution untersucht. Ueber die Methodik dieser höchst wichtigen Operation vgl. den Artikel „Flüssigkeiten".

Sodann ist das Schmelzen im engeren chemischen Sinne z. B. für präparative Arbeiten von großer Bedeutung. Durch Schmelzen können Stoffe von anhaftenden oder eingeschlossenen gasförmigen, flüssigen und festen Verunreinigungen befreit werden (zur Entfernung von Gasen ist besonders geeignet das Schmelzen [Umschmelzen] im Vakuum). Durch das äußere Verhalten einer Substanz beim Schmelzen (Klarheit oder Trübheit, blanke oder matte Oberfläche) kann die Abwesenheit oder Anwesenheit von Verunreinigungen erkannt werden. Schmelzung ist das einzige zuverlässige Mittel, um homogene bezw. in gleichmäßiger oder wenigstens gesetzmäßiger Weise heterogen zusammengesetzte feste Mischungen herzustellen (Zusammenschmelzen von Metallen zu Legierungen, von Salzen zur Bildung von Mischkristallen u. a.). Durch Schmelzen werden endlich zahlreiche chemische Reaktionen eingeleitet, beschleunigt und zu Ende geführt (Anwendung des alten, wenn auch nicht absolut richtigen Prinzips: corpora non agunt nisi liquida), oder auch Verhältnisse geschaffen, unter denen sich bestimmte Reaktionen überhaupt erst vornehmen lassen (Elektrolyse geschmolzener Salze). Dabei brauchen nicht alle Bestandteile der Schmelze selbst in Reaktion zu treten, sondern können z. T. auch lediglich als Lösungs- oder Verdünnungsmittel bezw. zur Herabsetzung der Schmelztemperatur (Flußmittel) dienen, weiterhin zur Bindung von Reaktionsprodukten oder auch nur als Katalysatoren. Oft schmilzt man Metalle unter Salzschmelzen, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden oder schon entstandene Oxyde wieder zu reduzieren (Cyankalium) oder aufzulösen (Borax).

Das Schmelzen mit gewissen Reagentien, das die Ueberführung einer Substanz in leichtlösliche oder chemisch leicht angreifbare Stoffe oder in Gemenge von solchen bezweckt, heißt Aufschließen (s. weiter unten).

Partielles Schmelzen heißt Seigern. Es wird dazu verwandt, eine partielle Trennung der Komponenten, z.B. einer Legierung zweier Metalle, zu bewirken, und ist dann am Platze, wenn die eutektische Mischung aus fast reinem Stoffe A mit ganz wenig vom Stoffe B besteht. Diese Mischung wird beim Seigern zunächst flüssig und kann mechanisch vom B-reicheren Rückstande getrennt werden. Das Seigern spielt in der Hüttentechnik eine Rolle.

Das Aufschließen besteht, wie oben bereits erwähnt, in einer Ueberführung schwerlöslicher oder chemisch wenig angreifbarer Substanzen in leichtlösliche oder leicht angreifbare. Diese Operation wird vielfach durch Schmelzen des Aufzuschließenden mit geeigneten Reagentien bewirkt.

So werden Säureanhydride durch die Aetzalkalischmelze, Silikate, Sulfate und andere schwerlösliche Salze durch die Soda- oder Kaliumnatriumcarbonatschmelze aufgeschlossen. In besonderen Fällen schließt man durch sulfidhaltige Schmelzen auf. Zusatz von Oxydationsmitteln (Natriumperoxyd, Salpeter, Kaliumchlorat) zu einer Alkali- oder Sodaschmelze ist dann am Platze, wenn Sulfide, Selenide und andere oxydierbare Substanzen aufgeschlossen werden sollen. Bei Fluoriden wird der Sodaschmelze Kieselsäure beigemischt. Zu bestimmten Zwecken (Alkalibestimmung) kann man Silikate auch durch die Chlorcalciumschmelze (Calciumcarbonat + Ammoniumchlorid) oder die Bleioxydschmelze aufschließen. Oxyde werden auch durch Schmelzen mit Metaborat, Metaphosphat, Borax oder Borsäureanhydrid aufgeschlossen, sowie vor allem durch die Kaliumpyrosulfatschmelze. Zu den Aufschlußmethoden gehört auch eine Anzahl solcher, bei denen nicht Schmelzung mit bei gewöhnlicher Temperatur festen, sondern Digerieren mit flüssigen Reagentien angewandt wird. Hier ist vor allen Dingen der Flußsäureaufschluß von Silikaten (mit wässeriger Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und wenig verdünnter Schwefelsäure) zu nennen, ferner das Aufschließen von Sulfaten usw. mit Carbonatlösungen.

Das Aufschließen durch Schmelzen erfolgt stets in Platingefäßen, wenn Silikate in Frage kommen oder andere Stoffe, die selbst im Porzellan enthalten sind (Aluminium, Alkalien); Alkali- und Sulfidschmelzen sind aber ganz auszunehmen, bei oxydierenden Schmelzen von Schwermetallsulfiden ist etwaige Ausscheidung von Metall sorgsam zu verhindern (besonders Blei und Antimon!). Sonst schließt man gewöhnlich in Porzellantiegeln auf.

Das Loslösen der Schmelzen gelingt leicht durch Eintauchen der Außenwand des glühend heißen Platintiegels in Wasser, falls der Tiegel innen recht glatt und blank ist (häufiges Scheuern und Polieren mit feuchtem, dann trockenem, feinem Seesand). Oxydierende Schmelzen lösen stets etwas Platin, was im Analysengange zu berücksichtigen ist.

1d) Sieden (Kochen). Auskochen. Unter Sieden (Kochen) versteht man be-

kanntlich diejenige Form des Ueberganges einer Flüssigkeit in Dampf, bei der sich im Innern der Flüssigkeit Dampfblasen bilden, die dann nach außen entweichen. Damit dieses Phänomen eintreten kann, muß der Dampfdruck der Flüssigkeit den auf ihr lastenden äußeren Druck überschreiten. Daraus ergibt sich dann eine Abhängigkeit des Siedepunktes einerseits vom äußeren Drucke (bei Druckerhöhung Steigen, bei Druckerniedrigung Fallen), andererseits von der Gegenwart fremder Stoffe in gelöstem Zustande, mit deren Konzentration sich der Dampfdruck des ganzen Systems ändert. Ferner ist die Ueberschreitung des inneren Druckes durch den Dampfdruck eine zwar notwendige aber nicht hinreichende Vorbedingung für das Siedephänomen. Vielmehr bleibt letzteres trotzdem häufig aus, namentlich beim Sieden unter niedrigen Drucken. Man hat es dann mit Ueberhitzung der Flüssigkeit infolge eines „Siedeverzuges" zu tun. Aeußere Veranlassung dazu ist das Fehlen fester Verunreinigungen (Staub) in minimalen Mengen, an denen die Blasenbildung gern einsetzt, ferner das Erhitzen in Gefäßen, deren Wände sehr glatt sind oder durch Einwirkung des Gefäßinhaltes werden (Laugen in Glasgefäßen), endlich hauptsächlich die Abwesenheit von Spuren gelöster Gase, welche „Gaskeime" (in Form winzigster Bläschen) für die Dampfblasenentwickelung liefern.

Bei der Operation des **Siedenlassens** (**Kochens**) einer Flüssigkeit ist auf alle diese Verhältnisse in zweckmäßiger Weise Rücksicht zu nehmen, insbesondere wird man dem Siedeverzug, der sehr unerwünschte Folgen haben kann, durch die Anwendung von „Siedeerleichterern" entgegenwirken.

Das Erhitzen zum Sieden (das Kochen) ist eine der am meisten angewandten chemischen Arbeitsmethoden.[1]) Häufig ist es nur Mittel zum Zweck, indem es einfach eine Form der Erhitzung darstellt, bei der eben bis auf die höchste unter gewöhnlichen Druckverhältnissen erreichbare Temperatur eines flüssigen Systems gegangen wird. Der dabei eintretende Substanzverlust (Wegkochen, Wegsieden) ist vielfach unerwünscht und kann verhindert werden, indem man auf das Siedegefäß einen Rückflußkühler aufsetzt (Erhitzen am Rückflußkühler, s. a. den Abschnitt „Erhitzen" usw). In sehr vielen Fällen, namentlich bei wässerigen Lösungen, bei denen das verdampfte Lösungsmittel leicht zu ersetzen ist, nimmt man darauf freilich keine besondere Rücksicht. Häufig kommt es auch nur darauf an, Reaktionen durch die erhöhte Temperatur zu unterstützen, leichtflüchtige Reaktionsprodukte zu entfernen, Lösungsvorgänge zu befördern, die Zusammenballung oder Umwandlung von Niederschlägen oder die Kornvergröberung von feinkristallinischen Substanzen zu bewirken, wobei die durch die aufsteigenden Dampfblasen veranlaßte Durchmischung eine sehr erwünschte Begleiterscheinung der angewandten Erhitzungsform ist.

Kurzes Siedenlassen heißt auch **Aufkochen**. Das bloße Sieden läßt man nur selten unter absichtlich verändertem Drucke erfolgen, kaum unter Minderdruck, eher schon unter Ueberdruck, z. B. im **Papin**schen Kochtopf. Will man höhere Temperaturen erreichen, so wendet man meist das Erhitzen in verschlossenen Gefäßen an (siehe „Erhitzen"). Als Siedeerleichterer werden teils feste Körper aus porösen Material angewandt, die vornehmlich durch die in ihren Poren enthaltene Luft wirken (Siedesteinchen, z. B. Bimsteinstücke, noch besser Tonscherbenstückchen) teils „Siedekapillaren", einseitig zugeschmolzene, dünne Glasröhrchen, die mit dem offenen Ende nach unten in die Flüssigkeit gesteckt werden und lange Zeit hindurch dort Luftbläschen entweichen lassen, die als Gaskeime wirken.

Bei Abwesenheit solcher Siedeerleichterer erreichen manche Flüssigkeiten höhere Grade von Ueberhitzung, die dann zu einer plötzlichen Entwickelung großer Dampfmengen führen und durch ihre mechanischen Begleiterscheinungen (plötzliche Druckerhöhung, Rückstoß beim „Stoßen" überhitzter Flüssigkeiten) der Apparatur gefährlich werden können.

Ueberhitzungen der **Gefäßwand** entstehen ferner leicht unter einer dichten Schicht schwerer, feinpulveriger, fester Stoffe, die den Boden des Erhitzungsgefäßes bedecken. Die Benetzung mit Flüssigkeit ist dann unvollkommen, und wenn sich endlich eine Dampfblase nach oben durchzwängt, ist die Gefäßwand darunter überhitzt und springt, falls sie aus Glas u. dgl. besteht, bei erneuter Berührung mit dem feuchten Bodenkörper. Hier ist andauerndes, intensives Rühren und Aufwirbeln des Bodenkörpers oder Vermeidung des Erhitzens auf freier Flamme (Wasserbad!) das beste Schutzmittel.

Auch Lösungen gewisser Kolloide, wie Leim (Gelatine), Stärke, Seife, neigen sehr zu Ueberhitzungen am Boden.

In diesem Falle hat das seinen Grund darin, daß sich die Gasblasen nur träge ablösen (Schaumbildung). Die Folge ist das „Anbrennen", oft auch das Springen des überhitzten Bodens. Energisches Rühren hilft auch hier; manchmal kann man durch gewisse Zusätze, z. B. Alkohol, die Schaumbildung erschweren. Am besten ist jedoch Erhitzung im Wasser- oder Dampfbade statt auf freier Flamme.

Als Siedegefäße werden meist Geräte mit verengter Oeffnung (Kochflaschen, Kolben, Erlenmeyer, Kochbecher) benutzt, deren Form einen Substanzverlust durch Verspritzen verhindert. Bechergläser oder gar Schalen sind zu diesem Zwecke stets mit Uhrgläsern u. dgl. zu bedecken, von deren tiefstem Punkte die verspritzte Flüssigkeit

[1]) Auf die Bestimmung des Siedepunktes zur Charakterisierung von Flüssigkeiten oder flüssigen Lösungen kann hier nicht eingegangen werden. Vgl. dazu die analoge Bemerkung beim „Schmelzen" S. 409.

immer wieder herabtropft. Auch enghalsige Gefäße deckt man vielfach noch zu, hängt auch wohl einen Trichter in den Hals oder setzt endlich einen durchbohrten Stopfen mit Rohr auf.

Siedenlassen einer Flüssigkeit bis zur vollständigen Entfernung gasförmiger oder überhaupt leichtflüchtiger gelöster Stoffe (z. B. Luft) heißt Auskochen.

Dieser Prozeß erfordert oft viel längere Zeit, als meist angenommen wird. So konnte der Verfasser durch eigene Versuche feststellen, daß Schwefelwasserstoff erst nach 15 Minuten flotten Kochens seiner wässerigen Lösung gänzlich vertrieben war.

Der Eintritt der Gasfreiheit einer Flüssigkeit beim Auskochen verrät sich vielfach durch den Beginn des „Stoßens" infolge von Ueberhitzung; doch ist dies kein ganz zuverlässiges Kriterium. Die zum eigentlichen Auskochen erforderliche Zeit kann man manchmal durch vorheriges Evakuieren abkürzen.

Ob das Auskochen unter gleichzeitigem Auspumpen rascher zum Ziele führt, ist zweifelhaft; denn es ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit von Gasen bei niederer Temperatur größer ist, als bei höherer, auch die endgültige Reinigung doch schließlich in jedem Falle durch die „auswaschende" Wirkung der Dampfblasen erfolgt.

1e) Destillieren. Das Destillieren besteht in einer Verdampfung (gewöhnlich unter Sieden) einer Flüssigkeit in Gefäßen geeigneter Form (Destillierkolben, Retorten) und Kondensation des Dampfes in einem mit dem Destilliergefäße verbundenen anderen Gefäße (Vorlage). Wenngleich eine Ueberführung durch den Dampfraum in dem angegebenen Sinne auch bei allenthalben gleicher Temperatur (isotherme Destillation) möglich, für das Verständnis des Verhaltens der Lösungen sogar sehr wichtig ist, so spielt diese Form doch in der Praxis keine Rolle. Hier wird vielmehr die Verdampfung stets durch eine mit Temperaturerhöhung verbundene Wärmezufuhr, die Kondensation durch Abkühlung bewirkt. Man erhitzt also das Destilliergefäß in geeigneter Weise und kühlt die Vorlage ab. In der Regel wird zwischen Destilliergefäß und Vorlage ein besonderer Kühler geschaltet, dessen Anwendung eine Kühlung der Vorlage gewöhnlich erübrigt. In dem besonderen Falle, daß das Destilliergefäß nicht über die Temperatur der Umgebung erhitzt wird (Destillation bei Zimmertemperatur), muß die Temperatur von Kühler und Vorlage entsprechend erniedrigt werden. Denn immer muß zwischen Destilliergefäß und Kondensationsgefäßen eine genügend große Temperaturdifferenz bestehen. Bei hoch siedenden Substanzen genügt daher meist für Kühler und Vorlage die Kühlung durch die umgebende Luft, bei niedriger siedenden muß (am besten strömendes) kaltes Wasser, bei sehr leicht flüchtigen Eis oder eine geeignete Kältemischung angewandt werden.

Die Destillation gehört zu den am meisten ausgeführten chemischen Arbeitsmethoden. Das früher ausschließlich gebrauchte Destilliergefäß, die Retorte, ist ja geradezu das Sinnbild der experimentierenden und präparativen Chemie geworden.

Der Zweck der Destillation ist die Trennung leichter flüchtiger Stoffe von schwerer oder nicht flüchtigen. Sie dient daher zur Reinigung von Substanzen (häufigstes Beispiel: Herstellung reinen Wassers durch Destillation), zur Isolierung des (leichter) flüchtigen Anteils aus Reaktionsgemischen (z. B. Darstellung flüchtiger Säuren durch Destillation ihrer Salze mit Schwefelsäure), endlich zur Trennung von Komponenten verschiedener Flüchtigkeit aus Mischungen (z. B. Wasser und Alkohol).

In letzterem Falle bedient man sich mit Vorteil der gebrochenen oder fraktionierten Destillation. Auf ihre Theorie kann hier nicht ausführlich eingegangen werden. Es sei nur soviel gesagt, daß sie dann am Platze ist, wenn der Dampf (und damit die daraus durch Kondensation entstehende Flüssigkeit, das Destillat) eine andere Zusammensetzung hat, als die Flüssigkeit, aus der er sich entwickelt (der Rückstand), ohne daß jedoch eine sofortige Trennung in die reinen Komponenten (etwa die leichter flüchtige im Destillat, die schwerer flüchtige im Rückstande) erfolgt. Destillat und Rückstand enthalten dann also in jeder Phase der Destillation beide Komponenten, nur in verschiedenem Verhältnis. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Abbrechen der Destillation an geeigneter Stelle und Wiederholung der Operation mit den getrennten Anteilen nach und nach zu immer weitergehender Trennung der Komponenten zu gelangen. Man erhält so einzelne „Fraktionen", d. h. Gemische von verschiedener prozentischer Zusammensetzung aus den beiden Komponenten.

Anstatt wenige größere Fraktionen durch wiederholte Destillation in zahlreichere, kleinere zu zerlegen, von denen die äußersten sich dann am meisten den reinen Komponenten nähern, verfährt man in der Praxis umgekehrt, weil es doch darauf ankommt, zum Schluß die Komponenten möglichst rein, aber auch mit möglichst guter Ausbeute zu erhalten. Man stellt also zunächst viele Einzelfraktionen her, indem man die Destillate innerhalb bestimmter Zeitabschnitte für sich auffängt, und bewirkt dann durch ihre systematische Wiederzerlegung mit Vereinigung einander in der Zusammensetzung nahestehender Fraktionen eine praktisch vollständige Trennung, falls die physikalisch-chemischen Eigenschaften des betreffenden Gemisches eine solche überhaupt gestatten (was keineswegs immer der Fall ist).

Die erste Fraktion, welche die flüchtig-

sten Anteile eines Gemisches mehrerer Stoffe bezw. die flüchtigere von zwei Komponenten in der größten Konzentration enthält, heißt der „Vorlauf", die zuletzt im Destilliergefäße zurückbleibende der „Rückstand" („Nachlauf"). Fortgesetzte Fraktionierung kann man in sehr wirksamer Weise schon bei einmaliger Destillation dadurch ausführen, daß man den Dampf sich mehrfach partiell kondensieren läßt, so daß immer nur die flüchtigsten Anteile in die Vorlage gelangen, während die Kondensate mit neuen Dampfmengen in Berührung kommen und diese wiederum zur Kondensation schwerer flüchtiger Anteile und Abgabe leichter flüchtiger an den Dampfraum veranlassen (Destillier- oder Fraktionieraufsätze, „Dephlegmatoren", „Kolonnenapparate" der technischen Betriebe, z. B. der Spiritusfabrikation).

Eine besondere Art der Destillation ist die trockene Destillation. Man versteht darunter die Erhitzung fester Stoffe oder Substanzgemische, aus denen sich dabei flüchtige Produkte entwickeln, in einer zur Kondensation oder anderweitigen Aufsammlung der letzteren geeigneten Apparatur. Das bekannteste Beispiel dafür ist wohl die trockene Destillation der Steinkohle, bei der als flüchtige Produkte neben dem Leuchtgas vor allem Ammoniak und die Bestandteile des Steinkohlenteers entstehen, während als Rückstand der Koks im Destilliergefäße verbleibt.

Als Destilliergefäße dienen jetzt fast ausschließlich Kolben, während die früher allgemein verwandte Retorte in der Regel nur noch bei der trockenen Destillation, vereinzelt auch noch zur Destillation stark ätzender (gänzliche Vermeidung von Stopfen u. dgl. aus Kork, Kautschuk usw.) oder hochsiedender Substanzen benutzt wird. Bei der Retorte wird die verjüngte Mündung (das Füllen geschieht zweckmäßig durch einen am Halse angebrachten Tubus, der beim Destillieren auch ein Thermometer oder ein Gaseinleitungsrohr u. dgl. aufnehmen kann) direkt in die häufig noch zur Ableitung von Gasen usw. tubulierte Vorlage von meist kugeliger Form eingeführt. Die Kondensation wird durch Einstellen der Vorlage in kaltes Wasser, Berieseln usf. unterstützt. Bei der Destillation leichtflüchtiger Substanzen und vor allem bei der in neuerer Zeit überaus häufig verwandten Destillation unter vermindertem Druck genügt diese Apparatur als viel zu primitiv nicht mehr und tritt zugunsten der Destillierkolben in Verbindung mit besonderen, der Kondensation dienenden Hilfsapparaten (Kühlern) ganz in den Hintergrund. Als Destillierkolben kann man, falls unter gewöhnlichem Drucke destilliert wird, jedes flaschenartige Siedegefäß benutzen, indem man durch einen Stopfen das Dampfentbindungsrohr, ein Thermometer und sonstige Zubehörteile einführt. Bei Minderdruck kommen im Hinblick auf die Gefahr des Eingedrücktwerdens nur kugelige Gefäße in Betracht. Am zweckmäßigsten sind in vielen Fällen die Destillierkolben im engeren Sinne, Rundkolben mit einem in den Hals eingeschmolzenen seitlichen Dampfentbindungsrohr. Die Halsöffnung bleibt hier ganz zur Einführung des Thermometers usw. frei, und ein etwaiger Angriff des Stopfens durch die Dämpfe ist viel geringer, läßt sich auch durch Schutzmaßregeln (Umwickeln, Tränken) wirksamer beschränken, da der Dampf schon unterhalb des Stopfens abfließt. Je nach der Flüchtigkeit der Substanz kann man auch Kolben mit tief (für hochsiedende) oder hoch sitzendem (für tiefsiedende) seitlichem Rohre wählen.

Das Dampfentbindungsrohr wird dann weiterhin an einen Kühler angeschlossen (mit Stopfen eingesetzt, mit Schlauch verbunden, mit anderweitigem Dichtungsmaterial eingefügt, eingekittet, eventuell sogar angeschmolzen). Für sehr hoch siedende und auch hoch schmelzende Substanzen kann das seitliche Rohr selbst als Kühler und sogar gleich mit als Vorlage dienen; es wird dann erweitert und erhält eine Krümmung mit der Wölbung nach unten (Kolben mit angeschmolzener, säbelförmiger Vorlage). Erfolgt schon im Kolbenhalse erhebliche Kondensation, so kann man das Kondensat schon hier durch einen „Kragen" abfangen und in die Vorlage ableiten (Kolben mit Kragen). In vielen Fällen höher siedender Stoffe genügt ein an das seitliche Rohr angesetztes längeres und etwas weiteres Rohr als Luftkühler zur Kondensation. Für leichter und sehr leicht siedende Flüssigkeiten ist ein Flüssigkeitskühler unentbehrlich. Die verbreitetste Form ist der Liebigsche Kühler, in dem das den Kühlmantel durchströmende Wasser dem abzukühlenden Dampfstrome entgegen fließt (Gegenstromprinzip). Infolgedessen ist das Innenrohr des absteigenden Kühlers da, wo das Wasser eintritt, d. h. an der tiefsten Stelle, am kältesten, während das erwärmte Kühlwasser oben abfließt. Die Vorzüge dieser Anordnung liegen auf der Hand. Nach demselben Grundprinzip gebaute Kühler anderer Form sind die Kugelkühler und Schlangenkühler (letztere besonders wirksam). Ob das Innenrohr mit irgendeiner Dichtung in den Mantel eingesetzt oder damit direkt verschmolzen ist, ist von untergeordneter Bedeutung. Stellt man den Kühler schräg, wie es mit der ursprünglichen Form des Liebigschen geschieht, so führt man ihn in das als Vorlage dienende (beliebig gestaltete) Gefäß, wenn letzteres fest angeschlossen werden soll,

zweckmäßig mit Hilfe eines passend gebogenen Vorstoßes ein, falls man nicht etwa das Innenrohr biegen will. Senkrecht stehende Kühler kann man natürlich in das Vorlagegefäß direkt von oben her einführen. Senkrechte Stellung ist auch die Regel bei solchen Kühlern, die einen Kühlmantel in Form einer weiteren Glocke oder dgl. besitzen, der dann statt mit Wasser auch mit Eis, Kältemischungen usw. gefüllt werden kann.

Soll die Destillation in einem Strome eines bestimmten Gases vorgenommen werden, so leitet man dieses in den Destillierkolben ein und läßt es aus einer besonderen Öffnung der passend zu wählenden Vorlage entweichen.

Bei der Destillation leichtflüchtiger, feuergefährlicher Stoffe (z. B. Aether) soll man die aus der Vorlage entweichenden Dämpfe nicht auf den Arbeitstisch fließen lassen, auf dem sie leicht fortkriechen, um sich dann gelegentlich an irgendeiner freien Flamme zu entzünden, sondern durch einen Schlauch vom Tische herableiten. In jedem Falle empfiehlt es sich dann auch, das Wasserbad, auf dem solche Destillationen stets vorzunehmen sind (das Erhitzen auf freier Flamme ist natürlich zu vermeiden) mit einem Schutzkorb aus Drahtnetz zu versehen, innerhalb dessen die Heizflamme brennt. Steht Dampfheizung zur Verfügung, so ist das noch besser. Auch elektrische Heizung ist sehr zweckmäßig. Einstellen des Kolbens in heißes Wasser u. dgl. ist meist zu langwierig wegen der Notwendigkeit öfterer Erneuerung.

Eine Art Destillation in einem Gasstrome, aber mit gleichzeitiger Heizung, ist die Wasserdampfdestillation. Hierbei wird der in einem besonderen Vergaser (Kolben, Blechtopf u. dgl.) erzeugte Wasserdampf in den Destillierkolben eingeleitet, dessen Inhalt man häufig noch besonders erhitzt, um eine zu starke Kondensation des Wasserdampfes zu vermeiden. Das Destillat besteht dann aus Wasser, vermischt mit denjenigen Bestandteilen, die „mit Wasserdämpfen flüchtig" sind. Das genannte Verfahren ist eine viel gebrauchte Trennungs- und Reinigungsmethode.

Auch beim Destillieren wird von der Siedeerleichterung durch künstliche Hilfsmittel vielfach Gebrauch gemacht.

Eine besondere, kompliziertere Apparatur erfordert die Destillation unter vermindertem Drucke oder im Vakuum, um so mehr, je tiefer man mit dem Drucke herabgehen will. Die Vakuumdestillation ist unentbehrlich bei solchen Stoffen, die beim Destillieren unter gewöhnlichem Drucke thermische Zersetzungen erleiden. Dem wird durch die der Druckabnahme entsprechende Erniedrigung der Siedetemperatur begegnet. Auch bei der Destillation sehr schwer flüchtiger Stoffe ist das Evakuieren von großem Nutzen. Erforderlich ist vor allem eine Luftpumpe entsprechender Leistungsfähigkeit (vgl. den Artikel „Luftpumpen"), ein Druckanzeiger (Manometer oder Hittorfsche Röhre zur Beobachtung des Kathodenlichtes) und Einrichtung der ganzen Apparatur auf das Evakuieren (dichte Verbindungen, Widerstandsfähigkeit gegen Zerdrücken). Evakuiert wird von der Vorlage aus unter Zwischenschaltung von Trockenmitteln und Vorrichtungen zur vollständigen Kondensation der Dämpfe (Kältemischungen, flüssige Luft). Die Anwendung tiefster Temperaturen gestattet die Erzeugung guter Vakua auch in der Weise, daß die Apparatur mit einem geeigneten Stoffe, wie Kohlendioxyd, gefüllt wird, der bei der betreffenden Temperatur (flüssige Luft) einen verschwindend kleinen Dampfdruck besitzt. Auch die Adsorption von Luftspuren durch im Vakuum geglühte und in flüssiger Luft gekühlte Blutkohle läßt sich in gleichem Sinne ausnutzen.

Um Vakua niederen Grades zu erhalten, läßt man durch eine in die siedende Flüssigkeit durch den Stopfen des Kolbens von außen eingeführte, angemessen lange und feine Kapillare Luft oder andere Gase eintreten, so daß Pumpenleistung und Gaseintritt in gewünschter Weise zusammenwirken. Der Gasstrom verhindert gleichzeitig Siedeverzüge.

Will man im Vakuum fraktioniert destillieren, so erfordert das Auffangen der einzelnen Fraktionen in diesem Falle besondere Vorlagen. Es gibt deren eine ganze Anzahl. Es wird entweder unter der feststehenden Ausflußöffnung des Kühlers eine Reihe von Gefäßen durch Drehung um eine gemeinsame Achse ausgewechselt oder über den selbst feststehenden Gefäßen das Abtropfrohr bewegt. Die Verteilung des Destillats kann auch in der Weise erfolgen, daß ein sich mehrfach verzweigender Vorstoß gedreht wird, wobei die verschiedenen Zweige der Reihe nach in Aktion treten. Ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand verbietet sich hier.

Ebenso kann hinsichtlich der Anwendung der Thermometer bei der Destillation auf eine Erörterung verzichtet werden. Es sei auf den Artikel „Flüssigkeiten" hingewiesen.

1f) Sublimieren. Die Sublimation entspricht der Destillation und unterscheidet sich von dieser nur dadurch, daß die verdampfende Subastanz ebenso wie die wieder kondensierte sich in festem Zustande befindet und ohne vorherige Verflüssigung in den Dampfraum übergeht oder daraus sich niederschlägt. Es ergibt sich daraus die praktische Konsequenz, daß nur solche Stoffe

sich zur Sublimation (unter gewöhnlichem Druck) eignen, die schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur beträchtliche Dampfdrucke besitzen. Das Analogon der gewöhnlichen Destillation (unter Sieden) ist die rasche Sublimation, welche dann eintritt, wenn ein fester Stoff bei der angewandten Temperatur einen Dampfdruck von dem Betrage des äußeren Druckes erreicht und demnach bei weiterer Wärmezufuhr unter Ueberwindung des äußeren Druckes vergast. In weiterem Sinne versteht man unter Sublimation aber auch solche Vorgänge, bei denen feste Stoffe in den wärmeren Gefäßteilen fortlaufend verdampfen und sich an kälteren Stellen niederschlagen (entsprechend der Destillation ohne eigentliches Sieden). Ebenso wie bei der Destillation, wird auch bei der Sublimation eine Druckverminderung angewandt, um die beabsichtigte Operation bei niedrigeren Temperaturen durchführen zu können.

Die Sublimation ist ein häufig angewandtes Mittel, um flüchtige Stoffe aus Reaktionsgemischen zu gewinnen, und feste Stoffe verschiedener Flüchtigkeit voneinander zu trennen. Sie wird daher vielfach zur Reinigung von Substanzen benutzt. Von Vorteil ist dabei die, verglichen mit den Flüssigkeiten, im allgemeinen viel geringere Fähigkeit der festen Stoffe, sich gegenseitig zu lösen und die sich daraus herleitende Möglichkeit, bei genügend großer Dampfdruckdifferenz eine Trennung und Reinigung in der Regel in einer einzigen Operation mit praktisch quantitativer Ausbeute ohne Aenderung der Versuchstemperatur auszuführen.

Der Umstand, daß das Sublimat (Kondensat) sofort fest ist, bedingt gewisse apparative Verschiedenheiten von der Destillation.

Bei letzterer vereinigt sich das flüssige Destillat bei zweckentsprechender Anordnung der zur Kondensation dienenden Apparateteile ganz von selbst in der Vorlage durch Herabtropfen und Zusammenfließen, während die Kristalle des Sublimats an derjenigen Stelle der Wandung sitzen bleiben, wo sie infolge der Abkühlung entstanden sind, oder aber bei weiterer Vergrößerung abfallen. Man hat also dafür zu sorgen, daß einerseits keine Verstopfung der Apparatur eintritt, und andererseits die Ausbeute durch Zurückfallen auf den Boden des Verdampfungsgefäßes nicht allzusehr verschlechtert wird.

Als Sublimationsgefäße wählt man darum, wenn es sich um etwas größere Mengen handelt, gewöhnlich Apparate von weitem Querschnitt und ordnet die kühlenden Flächen so an, daß das Zurückfallen des Sublimats nicht eintritt, unterbricht auch wohl den Prozeß zur Entfernung des Sublimats in angemessenen Zeitabschnitten.

Im einfachsten Falle, zur Sublimation in Luft bei gewöhnlichem Druck, wird ein weites Gefäß (aus zwei mit den Rändern aufeinandergelegten Uhrgläsern, einem Uhrglase mit daraufgestelltem Trichter, Bechergläsern mit entsprechendem Abschlusse usw. hergestellt) einseitig, gewöhnlich von unten, erhitzt, andererseits durch Luftkühlung oder durch Auftropfen von Kühlflüssigkeit, kühle Kompressen, Einbringen von Wasserkühlern oder durch Einbau in einen Kühlmantel mit geeigneter Füllung abgekühlt. Liegt die Kühlfläche oberhalb der Heizfläche, so schaltet man zweckmäßig eine das Zurückfallen des Sublimats auf letztere verhindernde, gasdurchlässige Scheidewand (aus Filtrierpapier, Asbest u. dgl.) dazwischen. Wenn man die Bodenfläche, soweit nicht zur Heizung erforderlich, ebenfalls kühlt, kann man vorwiegend Kondensation an diesen Stellen erzielen und das Zurückfallen vom Deckel praktisch verhindern. Zu diesem Zwecke setzt man das tiegelförmige Erhitzungsgefäß in die zentrale Oeffnung eines mit Kühlwasserdurchfluß versehenen, flach zylindrischen Kühlers aus Metallblech ein und bedeckt das Ganze mit einem Uhrglase, einem verstopften Trichter oder einem anderen geeigneten Gefäße. Die Vornahme der Sublimation in einem anderen Gase als Luft erfordert eine gewisse Komplikation der Apparatur. Am einfachsten und sichersten gelingt die Operation in einem Rohre angemessener Weite, durch das man das fragliche Gas strömen läßt. Die Substanz wird durch eingeschobene, lose Pfropfen aus Asbestwolle usw. isoliert oder in ein Schiffchen gebracht; das Sublimat findet sich dann vor der Scheidewand oder vor dem Schiffchen im Rohre vor.

Auf das gleiche Prinzip laufen die Vorrichtungen zur Sublimation im Vakuum hinaus. Um die Apparateteile leicht auseinandernehmen, füllen und reinigen, das Sublimat bequem sammeln zu können, wendet man Schliffe an, mittels deren die Gefäße aus einzelnen Stücken zusammengesetzt werden. Der zur Aufnahme der zu sublimierenden Substanz dienende Teil erhält dann zweckmäßig eine retortenartige Form.

Durch Verwendung der elektrischen Heizung würden sich mancherlei Vereinfachungen erzielen lassen. Man könnte dann die Erhitzung im Innern eines allseitig der Kühlung zugänglichen Gefäßes vornehmen. Das Prinzip wäre ganz entsprechend dem der elektrisch geheizten Vakuumexsikkatoren.

1g) Verdunsten. Abdampfen. Einengen (Gradieren). Entfernung des Lösungsmittels aus einer flüssigen Lösung bei Zimmertemperatur oder noch tieferen Temperaturen heißt Verdunsten. Praktische Anwendung findet es nur bei solchen Flüssigkeiten, die bei den fraglichen Temperaturen bereits einen merklichen Dampfdruck besitzen. Unter sonst gleichen Bedingungen wächst die Geschwindigkeit der Operation mit der Flüchtigkeit

(dem Dampfdrucke) der zu verdunstenden Flüssigkeit. Da sich die umgebende Atmosphäre in der Nähe der Oberfläche der Flüssigkeit mit Dampf sättigt, und die Verdunstung alsdann aufhört, muß für ständige Erneuerung der Atmosphäre über der Oberfläche und damit für Fortschaffung des gebildeten Dampfes gesorgt werden.

Schon bei ruhender Atmosphäre ist die von selbst verlaufende Diffusion in diesem Sinne wirksam. Sie wird unterstützt durch Anwendung flacher, weiter Gefäße (Schalen), in denen einerseits die verdunstende Oberfläche groß, andererseits die darüber liegende, dampfgesättigte Gasschicht dünn ist. Sehr befördert wird der Prozeß durch Bewegung der Atmosphäre (Wegblasen, Wegsaugen, Fächeln); zur Verdunstung an freier Luft stellt man die Flüssigkeit daher am einfachsten an einen zugigen Ort (z. B. unter das möglichst wenig geöffnete Schiebefenster eines gut wirkenden Abzuges). Selbstverständlich muß die Flüssigkeit vor der Verunreinigung durch Hineinfallen fremder Stoffe vermittels eines geeigneten Schutzdaches (s. unter „Abdampfen") geschützt werden.

Bei wässerigen Lösungen ist auch zu berücksichtigen, daß die Schnelligkeit der Verdunstung mit der Trockenheit der Außenluft steigt. Sehr wirksam ist das Durchleiten von Gasen durch die zu verdunstende Flüssigkeit. Man kann die Operation dann auch in geschlossenen Gefäßen und in einem Strome eines beliebigen Gases vornehmen. Evakuieren ist ebenfalls sehr förderlich (eventuell unter gleichzeitigem Gasdurchleiten). Entsteht infolge der Verdunstung eine Bedeckung der Oberfläche mit sich abscheidendem gelöstem Stoffe, so muß durch Rühren immer neue Oberfläche freigelegt werden. Beim Gasdurchleiten erfolgt das schon von selbst.

Das **Abdampfen** ist gewöhnlich ein Verdunsten bei höherer Temperatur und daher in beschleunigterem Tempo. Nur hin und wieder erhitzt man bis zum Sieden, nämlich nur dann, wenn sehr verdünnte Lösungen möglichst rasch eingedampft werden sollen; zum Schluß wird auch hier das Abdampfen in der Regel ohne Sieden durchgeführt. Man vermeidet das Sieden wegen der Gefahr eines dabei eintretenden Substanzverlustes durch Spritzen und auch deswegen, weil mit der Abscheidung von festem, vorher gelöst gewesenem Stoff die Gefahr des Stoßens und der Ueberhitzung einzelner Stellen des Gefäßbodens auftritt. Je nach der Flüchtigkeit des Lösungsmittels werden zum Abdampfen verschiedene Wärmebäder (vor allem Luftbäder und Wasser[dampf]-bäder) angewandt. Die erforderliche Bewegung der Atmosphäre entsteht gewöhnlich schon durch die Erwärmung von selbst. Man kann sie durch die gleichen Maßnahmen unterstützen, die beim Verdunsten angegeben wurden. Sehr zweckmäßig ist eine Anordnung, bei der die erhitzte Luft durch ein schornsteinartiges Ansatzrohr am Verdampfungsgefäß aufsteigt und fortwährend neue, dampffreie Luft nachsaugt (Verdampfungsgefäße [„Enten"] nach Trevor). Auch das Abdampfen im Vakuum wird viel angewandt, in der Technik auch in ganz großem Maßstabe. Das Prinzip ähnelt dem der Destillation, nur daß das Auffangen des verdampften Lösungsmittels unterbleibt. Daß auch beim Abdampfen die Oberfläche durch Rühren u. dgl. stets genügend frei gehalten werden muß, versteht sich wohl von selbst. Wird das Lösungsmittel vollständig entfernt, so spricht man von „Verdampfen (Eindampfen) zur Trockne". Andererseits wird vielfach auch nur so weit abgedampft, bis der größte Teil des Gelösten ausgeschieden ist, während der Rest der gesättigten Lösung (die Mutterlauge) die eventuellen Verunreinigungen enthält.

Zum Abdampfen dienen, wie zum Verdunsten, am besten weite Gefäße.

Die flachen Abdampfschalen (aus Porzellan, Glas usw; auch „Kristallisierschalen" werden hier und da benutzt) werden teilweise verworfen, weil die Lösungen „über den Rand kriechen". Um dies zu verhindern, muß man bei wässerigen Lösungen und solchen mit wasserlöslichem Lösungsmittel (Alkohol) die Benetzung der Außenwand infolge Berührung mit Wasserdampf vermeiden (Wasserbäder entsprechend abdichten, Luftbäder usw. nehmen), nötigenfalls auch den Rand (außen!) leicht einfetten (Vaseline, Lanolin, Hahnenfett usw).

Um die Abdampfgefäße gegen das Hineinfallen von Verunreinigungen zu schützen, bringt man in angemessener Höhe Glasplatten, Schirme aus Filtrierpapier (von Glasstäben gehalten) an oder spannt darüber einen Abdampftrichter (nach V. Meyer) ein. Der in letzterem innen sich kondensierende Dampf sammelt sich in einem Wulst am unteren Rande an und fließt durch einen Tubulus nach außen ab.

Das **Einengen** (**Gradieren**) besteht in einer partiellen Verdampfung des Lösungsmittels zur **Konzentrierung** von Lösungen. Eine Abscheidung des gelösten Stoffes ist dabei zunächst nicht beabsichtigt, sondern nur eine Verminderung des Volums der Lösung.

Ob dazu bloßes Verdunsten, Verdampfen oder Erhitzen zum Sieden angewendet wird, richtet sich nach den Bedingungen des Einzelfalls. In den „Gradierwerken" der Salinen wird z. B. die Verdunstung an der Luft (beim Herabrieseln der Sole über ein Reisergeflecht) vor dem eigentlichen Abdampfen im Sudhaus vorgenommen, um Brennmaterial bei der Entfernung des Wassers zu sparen.

1 h) **Lösen. Digerieren (Auslaugen). Sättigen. Verdünnen. Auffüllen.** Das **Lösen** (**Auflösen**) gehört zu den alltäglichsten Operationen des Chemikers.

Reaktionen zwischen festen Stoffen erfordern in der Regel vorherige Auflösung (falls nicht Schmelzung vorzuziehen ist); viele Reaktionen läßt man in Lösungen vor sich gehen, weil sie zwischen den reinen Reaktionskomponenten zu heftig verlaufen; häufig nimmt die Reaktion in Lösung, besonders in wässeriger Lösung, einen anderen Verlauf als zwischen den unverdünnten Stoffen (Folgen der Ionisation oder sonstiger Einwirkung seitens des Lösungsmittels); ausgedehnte Anwendung findet der Lösungsprozeß bei der Trennung und Reinigung von Stoffen (z. B. beim Umkristallisieren, siehe weiter unten); endlich bedient man sich der Lösungen ganz allgemein zur bequemen Dosierung von Substanzen, namentlich kleinerer Mengen davon. Bei der Auflösung erfolgen oft tiefgreifende, chemische Veränderungen, die sich vielfach schon äußerlich durch auffällige Erscheinungen (Gasentwickelung, Erhitzung, Farbänderung, Abscheidung neuer fester oder flüssiger Stoffe) zu erkennen geben.

Eine scharfe Grenze zwischen dem gewöhnlichen, „physikalischen" Lösungsvorgange und „chemischer" Auflösung läßt sich nicht ziehen; die Extreme sind wohl recht verschieden, doch gehen beide Arten von Vorgängen durch alle möglichen Zwischenstufen ineinander über.

Feste Stoffe und Flüssigkeiten löst man in einem flüssigen Lösungsmittel in der Weise auf, daß man durch mechanische Vermischung, wie Rühren oder Schütteln, möglichst innige Berührung bewirkt. Erfolgt die Lösung unter Gasentwickelung, so genügt gewöhnlich die dabei schon von selbst eintretende Durchmischung. Auf den bei Gasentwickelung entstehenden Ueberdruck ist bei Verwendung geschlossener Gefäße Rücksicht zu nehmen (Lüften des Verschlusses). Bei Flüssigkeitspaaren, die unbegrenzte gegenseitige Mischbarkeit zeigen, ist das Auflösen besonders einfach; es genügt Zusammengießen und kurzes Rühren oder Umschütteln. Im Falle begrenzter Löslichkeit (wie stets bei festen Stoffen in Flüssigkeiten) ist fortgesetztes Durchmischen zur Beschleunigung des Vorganges unerläßlich. Feste Substanzen werden vorher zweckmäßig zerkleinert (zerstoßen, pulverisiert), um die Auflösung durch Vergrößerung der Berührungsfläche zu beschleunigen.

Bleibt auch bei beliebig lange fortgesetzter Vermischung etwas von dem zu lösenden Stoffe ungelöst, so resultiert eine gesättigte Lösung. Ihre Konzentration ist das Maß der Löslichkeit des betreffenden gelösten Stoffes. Verdünntere Lösungen heißen ungesättigt, konzentriertere übersättigt. Letztere lassen sich natürlich nicht durch einfaches Zusammenbringen der Komponenten unter den gegebenen Bedingungen erhalten, sondern unter solchen Bedingungen, unter denen die Löslichkeit größer ist (andere Temperatur, anderer Druck, anderes Lösungsmittel), und Ueberführung der Lösung bei Abwesenheit eines Ueberschusses des zu lösenden Stoffes (Bodenkörpers) unter die endgültigen Bedingungen. Uebersättigung tritt zwischen Flüssigkeiten untereinander übrigens nicht auf. Ungesättigte Lösungen nehmen bei der Berührung mit neuem Bodenkörper noch mehr davon auf, übersättigte lassen dabei den Ueberschuß ausfallen.

Die Temperatur ist nicht nur von Einfluß auf die Löslichkeit, sondern auch auf die Lösungsgeschwindigkeit. Letztere wird stets vergrößert, wenn die Temperatur steigt. Erwärmen (eventuell bis zum Sieden) ist daher ein beliebtes Mittel, die Auflösung zu beschleunigen. Besonders wirksam ist es dann, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur ebenfalls zunimmt bezw. eine mit dem Lösungsvorgange verknüpfte chemische Reaktion durch die Erwärmung unterstützt wird. Daß beim Erhitzen zum Zwecke des Auflösens ein den Boden ganz bedeckender, schwerer Bodenkörper zu Ueberhitzungen Anlaß geben kann, wurde schon im Abschnitt „Abdampfen" besprochen.

Das Digerieren (Auslaugen, Zerteilen) besteht in einer Behandlung fester oder flüssiger Substanzen mit flüssigen Reagentien. Es bezweckt eine Auflösung löslicher Anteile (s. auch den Abschnitt „Extrahieren"), häufig verbunden mit mechanischer und chemischer Einwirkung; auch ein Umkristallisieren feinpulveriger Substanzen wird manchmal dadurch bewirkt. Zur Unterstützung der Operation wird in der Regel erwärmt, z. B. auf dem Wasserbade. Weil das Digerieren mit Rücksicht auf entweichende Gase und Dämpfe oft unter dem Abzuge ausgeführt wird, trägt letzterer auch den Namen Digestorium. Daß auch die Verwendung von Rückflußkühlern gelegentlich angebracht sein kann, sei nur nebenher erwähnt. Neben dem Erwärmen dient häufiges oder andauerndes Umrühren oder Schütteln zur Beförderung des Digerierens.

Unter Sättigen im engeren Sinne (Saturieren) versteht man die Herstellung der gesättigten Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit. Dabei können außerdem noch chemische Reaktionen zwischen dem Gase und Bestandteilen des flüssigen Gemisches eintreten (Saturation von Erdalkalisaccharatlösungen mit Kohlendioxyd bei der Zuckergewinnung). Man kann zu diesem Zwecke entweder das Gas in offenen Gefäßen in angemessen raschem Strome durch die Flüssigkeit leiten (möglichst feine Verteilung, möglichst lange Berührung, s. unter „Waschflaschen" im Artikel „Chemische Apparate") oder in die in einem geschlossenen Gefäße befindliche Flüssigkeit einleiten, nachdem die über der Flüssigkeit befindliche Luft durch das betreffende (reine!) Gas vollständig verdrängt worden ist. Zweckmäßig wird dann dabei geschüttelt; das Aufhören des Gaseintretens zeigt die Erreichung der Sättigung an.

Das Verdünnen ist das Gegenteil des Einengens. Es besteht also in einem Zusatz weiterer Mengen von Lösungsmittel

zu einer Lösung oder auch in einer Zufügung einer Flüssigkeit zu einem anderen flüssigen Stoffe unter Auflösung. Man verdünnt Lösungen für viele Reaktionen, insbesondere zu analytischen Zwecken, um infolge der Gegenwart gelöster Stoffe zu erwartende Komplikationen auszuschalten. Durch Verdünnung werden auch Lösungen bestimmter Konzentration aus konzentrierteren hergestellt. Verdünnen eines Lösungsmittels mit einem anderen kann dazu dienen, die Löslichkeit bestimmter Stoffe darin zu verändern (z. B. für Trennungs- und Reinigungsverfahren). Beim Verdünnen tritt manchmal sehr bedeutende Erwärmung ein; das bekannteste Beispiel ist wohl das der Verdünnung konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser. Man gießt darum die Säure unter Umrühren in das Wasser, nicht umgekehrt, weil sonst leicht Sieden und ein Herumspritzen heißer Säure erfolgen kann.

Wird das Verdünnen bis zu einer bestimmten Grenze getrieben, die durch das Volum eines Meßgefäßes gegeben ist, so spricht man von Auffüllen. Will man also z. B. eine Lösung einer bestimmten Menge von einer Substanz in 1 l Wasser herstellen, so bringt man die fragliche Substanz in einen Literkolben, löst sie zunächst in wenig Wasser und füllt dann die konzentrierte Lösung „bis zur Marke" auf. Das endgültige Auffüllen darf erst nach gründlicher Vermischung des der beabsichtigten Verdünnung schon stark genäherten Kolbeninhaltes erfolgen; andernfalls, d. h. wenn das Umschütteln erst nach dem Auffüllen vorgenommen wird, könnte durch eine bei der Verdünnung eventuell sich ergebende Volumvermehrung die Marke überschritten werden. Eine Kontraktion würde nichts weiter schaden, nur ein nochmaliges Auffüllen nötig machen. Es versteht sich von selbst, daß man anstatt der reinen Substanz auch eine konzentriertere Lösung davon in das Meßgerät einbringen und dann auffüllen kann. Nur muß man den Gehalt der konzentrierten Lösung kennen, um dann die erforderliche Menge davon abwägen oder abmessen zu können.

1i) Auskristallisieren. Ausfrieren. Animpfen. Umkristallisieren. Kristallauslese. Damit ein fester Stoff aus einer Lösung auskristallisiert, muß seine Konzentration in der letzteren den seiner Löslichkeit entsprechenden Betrag überschreiten. Man kann dies in verschiedener Weise erreichen: durch Verdunstenlassen, Einengen, Abdampfen, Ausfrierenlassen des Lösungsmittels, Verdünnen mit einer Flüssigkeit von geringerem Lösungsvermögen für den betreffenden Stoff, durch Zusatz anderer löslichkeitserniedrigender Substanzen, durch Erzeugung des auszukristallisierenden Stoffes in der Lösung mit Hilfe chemischer Reaktionen, durch Vermischung entsprechend konzentrierter Lösungen der Komponenten (bei Doppelsalzen), endlich durch Temperaturänderungen.

Beim Verdunstenlassen von Lösungen entstehen die schönsten, größten und regelmäßigsten Kristalle. Je langsamer das Verdunsten erfolgt (niedrige Temperatur) und je ungestörter (keine Erschütterung oder mechanische Vermischung) die Kristallisation vor sich geht, desto vollkommener sind die erzielten Kristalle. Die in der Natur freiwillig verlaufenden Kristallisationsprozesse (Kalkspat) geben vielfach davon Zeugnis. Um stärkere Uebersättigungen zu vermeiden, bringt man zweckmäßig in die eben gesättigte Lösung einen fertigen Kristall des betreffenden Stoffes ein; im Idealfalle bleibt er allein und wächst in dem Maße, wie das Lösungsmittel durch Verdunsten verschwindet.

Beim Abdampfen durch Erwärmen erfolgen stets lebhafte Strömungen (vom Sieden ist ganz abgesehen), auch verläuft der ganze Prozeß des Auskristallisierens rascher, und die Kristalle werden kleiner und zahlreicher.

Das Ausfrierenlassen des Lösungsmittels aus einer Lösung (s. auch den nächsten Abschnitt) wird wenig angewandt (Beispiel: Gewinnung „kristallisierten Bors" durch Erstarrenlassen seiner Lösung in Aluminium). Die Größe der gewonnenen Kristalle hängt auch hier von der Geschwindigkeit der Ausscheidung, dem Eintreten oder Ausbleiben von Störungen (Rühren usw.) ab. Bei energischem Rühren erhält man ein inniges Gemisch kleiner Kristalle von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe (Eutektikum, Kryohydrat).

Verdünnen mit einem Lösungsmittel von kleinerem Lösungsvermögen für den bebetreffenden Stoff kann gleichfalls größere oder kleinere Kristalle liefern, erstere bei langsamer Vermischung (Uebereinanderschichten und Diffundierenlassen), letztere bei raschem Durchmischen. Ganz ähnliche Unterschiede kann man auch bei der Erzeugung des gewünschten Stoffes in Lösung durch chemische Reaktionen und durch die Zusammenmischung der Komponentenlösungen (bei der Gewinnung von Doppelsalzen) beobachten. Auch spielt hier die angewandte Verdünnung eine Rolle. Je feiner man das Kristallpulver wünscht, desto energischer muß man rühren und desto schneller die Operation durchführen (Ausfällung [s. auch den darauf bezüglichen Abschnitt] schwerer löslicher Substanzen, wie z. B. des Bariumsulfats durch Vermischen von Sulfat- und Bariumsalz-Lösungen; Gewinnung von Doppelsalzen, z. B. von Ferroammoniumsulfat durch Vermischen gesättigter Lösungen von Ferrosulfat und

Ammoniumsulfat). Schwerlösliche Stoffe kristallisieren in der Regel nur in kleinen Kristallen aus, leichtlösliche lassen sich ohne Mühe auch in größeren Kristallen erhalten (unter Laboratoriumsverhältnissen).

Bei Beantwortung der Frage, ob große oder kleine Kristalle wünschenswert sind, ist die Erfahrungstatsache zu berücksichtigen, daß große Kristalle häufig Einschlüsse von gesättigter Lösung (Mutterlauge) enthalten (das „Dekrepitieren“ des Kochsalzes beruht darauf), während in kleinen Kristallen Flüssigkeitseinschlüsse weniger vorkommen. Andererseits ist die Haltbarkeit kleiner Kristalle hinsichtlich der Verwitterung, chemischer Veränderung an der Luft usw. wegen ihrer stärkeren Oberflächenentwickelung unter sonst gleichen Umständen geringer als die der großen.

Die weiteste Anwendung findet die Methode des Auskristallisierens durch Temperaturänderung. Sie ist dann mit Nutzen anwendbar, wenn die Löslichkeit des in Frage stehenden Stoffes einen ausreichend großen Temperaturkoeffizienten hat. Man bringt die Lösung auf eine Temperatur, bei der die Löslichkeit möglichst klein ist (hierzu ist natürlich die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Löslichkeit und Temperatur erforderlich; für die häufiger vorkommenden Stoffe liegen genügend Versuchsdaten vor). War die Lösung vorher schon wenigstens annähernd gesättigt, so wird sie dann übersättigt sein und (nachdem sie nötigenfalls „geimpft“ worden; siehe weiter unten) den Ueberschuß über die zu der neuen Temperatur gehörige Sättigungskonzentration ausscheiden. Andernfalls wird man zunächst einengen, bis die erforderliche Ausgangskonzentration erreicht ist. Auch hier ist das ruhige oder gestörte, langsam oder rasch erfolgende Kristallisieren von Einfluß auf Größe und Ausbildung der Kristalle. Will man also feines Kristallmehl herstellen, so ändert man die Temperatur rasch und rührt dabei energisch.

Bei Temperaturänderungen ist zu beachten, daß vielfach neue, für die gewählte Temperatur stabile Bodenkörper auftreten, man also z. B. Salze mit verschiedenem Kristallwassergehalt bekommen kann, je nach der Wahl der Versuchstemperatur.

Auch über diese Verhältnisse geben die für die gewöhnlichsten Substanzen vorhandenen tabellarischen und graphischen Zusammenstellungen Aufschluß.[1])

Das Ausfrieren besteht in einem Auskristallisieren aus dem Schmelzfluß infolge von Abkühlung (nötigenfalls mit Hilfe von Kältemischungen). Man benutzt es zur Gewinnung reinen Lösungsmittels aus verdünnten Lösungen. So kristallisiert z. B. aus verdünnten wässerigen Lösungen in der Regel reines Wasser in Form von Eis aus, wenn man die Lösung entsprechend abkühlt, ebenso aus schwach wasserhaltiger Essigsäure reiner Eisessig. Man läßt die Lösung nur teilweise erstarren und erzielt so eine partielle Trennung der Komponenten, indem praktisch reines Lösungsmittel ausfriert, und die gelösten Substanzen (Verunreinigungen) sich in dem flüssig gebliebenen Rückstande anreichern. Wenn man das Ausfrieren fraktioniert durchführt, sind die ersten Fraktionen die reinsten. Durch wiederholtes Auftauen- und Wiedergefrierenlassen (letzteres wiederum partiell und fraktioniert) kann man den Reinigungsprozeß weiter treiben.

Geht der gelöste Stoff auch in das feste Lösungsmittel (in Form einer festen Lösung) über, so führt die angegebene Methode nicht ohne weiteres zum Ziel.

Ferner ist zu beachten, daß die Lösung nicht so weit durch Ausfrieren konzentriert werden darf, daß Sättigung eintritt, weil dann bei weiterem Erstarren auch gelöster Stoff mit ausfällt (Kryohydrate).

Viele Stoffe neigen zur Unterkühlung, d. h. sie lassen sich bis unter den Schmelzpunkt abkühlen, ohne sogleich zu kristallisieren. Die analoge Erscheinung bei der Ausscheidung gelöster fester Stoffe ist die Uebersättigung. In beiden Fällen kann man die Kristallisation durch Animpfen (Impfen) anregen. Dies geschieht durch Einbringen einer kleinen Menge des kristallisierten Stoffes (Keim), dessen Abscheidung beabsichtigt ist, in die Schmelze oder Lösung. Bei Gefrierpunktsbestimmungen verfährt man z. B. so, daß man ein Stäbchen mit einer Spur des reinen Lösungsmittels befeuchtet, letzteres durch starke Abkühlung zum Erstarren bringt und dann den so präparierten „Impfstift“ in die Schmelze eintaucht (s. im Artikel „Molekularlehre“ Bd. VI S. 1030). Auf diese Weise kann man auch Stoffe, die unter den obwaltenden Bedingungen instabil sind, ausfrieren oder auskristallisieren lassen (Methode zur Gewinnung instabiler Formen bei polymorphen Substanzen).

Das Umkristallisieren besteht in Auflösung und nachfolgendem Auskristallisieren eines festen Stoffes und wird zur Reingewinnung fester Substanzen bezw. zur fraktionierten Trennung bei Stoffgemischen sehr häufig angewandt.

Hinsichtlich der Methoden des Umkristallisierens wird auf das oben Angegebene verwiesen. Am verbreitetsten ist das Umkristallisieren unter Benutzung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit. Oft entstehen beim Auskristallisieren mehrere feste Stoffe nebeneinander. Zu ihrer Trennung kann man die Kristallauslese benutzen. Man sucht entweder die einzelnen Kristallindividuen auf

[1]) Siehe z. B. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen, 3. Aufl., Berlin, Springer.

Grund ihrer verschiedenen Kristallsysteme, ihrer Farbe oder sonstiger Eigenschaften, sowie ihres ganzen Habitus als Angehörige der einen oder anderen Art zu identifizieren (nötigenfalls unter der Lupe) und trennt sie dann durch Auslesen oder kann bei sehr auffälligen, vielleicht auch mit großen Unterschieden in der Durchschnittsgröße verbundenen Habitusverschiedenheiten (z. B. dicke Platten neben dünnen Nadeln oder dicke Nadeln neben feinen Körnchen) durch anderweitige mechanische Mittel eine Trennung bewirken (Anwendung von Sieben mit angemessener Maschenweite oder Lochform). Endlich ist meist eine Trennung auf Grund des verschiedenen spezifischen Gewichtes möglich. Das Schlämmen (siehe weiter unten) wird nur selten zum Ziele führen; dagegen ist vortrefflich brauchbar die Schwebemethode. Man bringt das vorher zweckmäßig bis zu einem gewissen Feinheitsgrade zerkleinerte Gemenge in eine Flüssigkeit, deren Dichte derart ist, daß die schwerere Kristallart am Boden biegen bleibt, während die leichtere darin schwebt oder besser noch aufsteigt. Die mechanische Trennung bietet dann keine Schwierigkeit.

Solche Flüssigkeitsmischungen kann man sich z. B. aus Wasser und Alkohol in den Volumgewichtsgrenzen 1,0 und 0,8, für wasserlösliche Stoffe aus Methylenjodid und Benzol in den Grenzen von 3,3 und 0,9 in beliebigen Abstufungen herstellen. Für schwere Stoffe kann man an Stelle der letzteren Mischung gegebenenfalls auch Lösungen von Kalium- oder Bariumquecksilberjodid (bis 3,5) anwenden.

1k) **Komprimieren. Kondensieren. Verflüssigen.** Das Komprimieren (Verdichten) von Gasen spielt in der Laboratoriumspraxis eine sehr untergeordnete Rolle.

Geringere Grade von Verdichtung erreicht man leicht, indem man das Gas dem Ueberdrucke einer Quecksilbersäule aussetzt, also z. B. nach dem Prinzipe der kommunizierenden Röhren den Gasbehälter mit einem Niveaugefäß durch einen Druckschlauch verbindet und durch Heben des vorher mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes den gewünschten Ueberdruck herstellt. Um Gase stärker zu komprimieren, braucht man Kompressionspumpen (Kompressoren). Diese haben jedoch nur für die Technik, die sich mit Herstellung und Vertrieb komprimierter Gase beschäftigt, eine Bedeutung.

Dagegen ist es für den Chemiker vielfach wünschenswert, ein Gas durch Druck zur Flüssigkeit (oder zum festen Körper) zu **kondensieren** oder überhaupt in irgendeiner Weise zu **verflüssigen**. Bei entsprechender Abkühlung genügt zur Kondensation ein ganz geringer Ueberdruck. So kann man z. B. Kohlendioxyd sehr einfach kondensieren (in fester Form), indem man das Kondensationsgefäß mit Aether-Kohlensäure-Mischung kühlt und dann das Gas darin unter einem Ueberdruck von ein paar Zentimetern Quecksilber setzt. In bequemer Weise läßt sich die Kondensation durchführen, wenn man das betreffende Gas durch Erhitzen in dem einen Teil eines allseitig geschlossenen Apparates erzeugen und in einem anderen, gekühlten, als Vorlage dienenden, unter seinem eigenen Drucke kondensieren kann (Cyan aus Cyanquecksilber).

Will man Gase ohne Kompression verflüssigen, so braucht man Kältebäder von tieferer Temperatur; für reine Gase von Atmosphärendruck muß die Temperatur unterhalb ihres Siedepunktes liegen, für verdünnte um so tiefer, je größer die Verdünnung ist. Das ist besonders bei Versuchen zu beachten, bei denen durch Abkühlung leichter zu verflüssigende Anteile aus Gasgemischen entfernt werden sollen. Die Temperatur muß, allgemein ausgedrückt, unterhalb der Siedetemperatur für denjenigen Partialdruck liegen, der auf das Gas im Gemische entfällt. Soll die Verflüssigung möglichst vollständig sein, so muß die Temperatur natürlich so tief als möglich gewählt werden. Statt der Verflüssigung kann auch Abscheidung des betreffenden Stoffes in festem Zustande erfolgen.

Als Verflüssigungsgefäße eignen sich Apparate, die dem Kühlmittel eine angemessen große Oberfläche darbieten, wie Röhren (Reagenzröhren), U-Röhren, Kugelröhren, Spiralröhren usw. Je rascher der Gasstrom ist, desto länger muß er mit der kühlenden Wandung in Bewegung bleiben. In zylindrische Verflüssigungsgefäße leitet man das Gas durch ein bis nahe zum Boden reichendes Einleitungsrohr ein. Wenn die sich allmählich am Boden des Gefäßes bildende, kalte Flüssigkeit weiterhin vom Gase durchstrichen wird, so ist das nur günstig.

Feste Stoffe lassen sich gelegentlich durch Zufügung relativ geringer Mengen anderer Stoffe, die ihren Schmelzpunkt stark erniedrigen, ohne Temperaturerhöhung verflüssigen, so z. B. Eisessig durch geringe Mengen von Wasser, ebenso Phenol durch Wasser, usw. Die Gegenwart solcher fremder Stoffe ist der Grund, weshalb organische Substanzen oft nicht kristallisieren wollen, sondern flüssig bleiben („Schmieren").

1l) **Extrahieren. Ausschütteln. Perforieren. Dialysieren.** Das **Extrahieren** (Ausziehen) ist eine Operation, bei welcher Substanzgemischen durch Behandeln mit Lösungsmitteln die in diesen löslichen Anteile entzogen werden. Sie zielt entweder auf die Gewinnung des Unlöslichen oder des Löslichen oder auch beider hin. In dem erstgenannten Sinne angewandt, zählt sie zu den Reinigungsmethoden.

Wenn das Extrahieren mit möglichst großem Nutzeffekt betrieben werden soll, muß es nach

bestimmten Prinzipien erfolgen. Selbst wenn die angewandte Menge des Lösungsmittels hinreichend groß ist, um eine für den löslichen Anteil ungesättigte Lösung zu geben, bleibt doch bei der mechanischen Trennung von Lösung und Rückstand mit der anhaftenden Lösung etwas vom Gelösten am Rückstande haften (über rationelle Entfernung dieser Anteile vgl. den Abschnitt „Auswaschen"). Man ist also genötigt, zu seiner Entfernung weitere Mengen von Lösungsmittel aufzuwenden. Ferner nimmt aber auch die Lösungsgeschwindigkeit bei Zunahme der Konzentration des Löslichen in der Lösung ab. Es ist darum rationeller, mit immer neuen Portionen frischen Lösungsmittels zu arbeiten.

Diesem Zwecke dienen die Extraktionsapparate. Im wesentlichen auf dem gleichen Prinzip aufgebaut, unterscheiden sich diese Apparate in konstruktiven Einzelheiten. Für allgemein chemische Zwecke des Laboratoriums kommt vor allem der Soxhletsche Extraktionsapparat in Frage.

Die zu extrahierende Substanz befindet sich in einer Extraktionshülse (aus Filtrierpapier, sind fertig im Handel erhältlich); das Lösungsmittel wird in einem unter dem Extraktionsgefäße befindlichen Kolben zum Sieden erhitzt, sein Dampf in einem über dem Extraktionsgefäße angebrachten Kühler wieder verflüssigt; es tropft dann fortwährend in die Extraktionshülse von oben hinein und tritt gleichzeitig durch ihre poröse Wand nach außen in das Extraktionsgefäß durch. Hat die nun entstandene Lösung eine bestimmte Höhe erreicht, so entleert sie sich automatisch durch ein zweckmäßig gebogenes Heberrohr in den Kolben, in dem das Lösungsmittel siedet. So bildet sich in letzterem eine immer konzentriertere Lösung, während ununterbrochen frisches Lösungsmittel von oben auftropft und extrahierend wirkt.

Für technische Zwecke wird auch hier gelegentlich das „Gegenstromprinzip" angewandt. Man läßt die zu extrahierende Masse und das Lösungsmittel sich fortlaufend gegeneinander bewegen. Auf diese Weise kommen die vordersten, schon am meisten erschöpften Anteile mit stets frischem Lösungsmittel in Berührung. Will man keinen besonderen Extraktionsapparat anwenden, so wird man den Prozeß, genau wie jeden anderen Lösungsvorgang, durch mechanische Mittel (Rühren, Schütteln) zu beschleunigen suchen. Sehr wirksam ist auch das Extrahieren durch Siedenlassen am Rückflußkühler.

Handelt es sich darum, aus einer flüssigen Lösung Substanzen durch ein anderes, mit dem ersteren praktisch nicht oder nur wenig mischbares Lösungsmittel zu extrahieren, so kann man verschieden verfahren. In jedem Falle stellt sich bei begrenzter Menge der beiden Lösungsmittel ein Verteilungsgleichgewicht ein, in dem die Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Lösungsmitteln in einem gesetzmäßigen Verhältnis stehen. Eine praktisch vollständige Entfernung des Gelösten aus dem ersten Lösungsmittel läßt sich also, auch wenn die Verteilung sehr zugunsten des zweiten erfolgt, nur dann erreichen, wenn man mehrmals nacheinander immer frische Portionen des zweiten Lösungsmittels anwendet. Man bringt jedesmal beide Flüssigkeiten durch energisches Durcheinanderschütteln in innige Berührung. Diese Art der Extraktion heißt darum Ausschütteln. Die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten erfolgt dann am besten im Scheidetrichter (siehe den Abschnitt „Scheiden"). Das Ausschütteln muß um so öfter mit frischen Mengen des zweiten Lösungsmittels wiederholt werden, je weniger günstig das Verteilungsgleichgewicht für das letztere liegt.

Der Extraktion im Extraktionsapparat entspricht vollkommen eine Methode, welche namentlich langwierige Flüssigkeitsextraktionen sehr vereinfacht, das Perforieren. Man läßt das zweite Lösungsmittel fortwährend in kleinen Tropfen durch die zu extrahierende Lösung hindurchsteigen oder -fallen (je nach dem Dichteverhältnis der beiden Flüssigkeiten). Es wird durch Verdampfung und Verflüssigung ununterbrochen in reinem Zustande herangeführt, während der Extrakt selbsttätig in das Verdampfungsgefäß wieder abfließt, im Prinzip also genau wie beim Extraktionsapparat. Auf die Einzelheiten solcher Apparate (Perforatoren) kann nicht eingegangen werden.

Das Dialysieren besteht gleichfalls in der Erschöpfung einer Lösung an einem bestimmten gelösten Bestandteil. Die Erschöpfung geschieht durch Verteilung auf sehr große Mengen des gleichen Lösungsmittels und vollzieht sich auf dem Wege des Herausdiffundierens durch eine geeignete trennende Wand (Membran). Letztere muß die Eigenschaft besitzen, nur den zu entfernenden Stoff hindurchzulassen, andere aber zurückzuhalten. Es gibt zahlreiche Membranen, die sich in dieser Hinsicht gegenüber Kristalloiden und Kolloiden verschieden verhalten. Die Dialyse mit einer solchen Membran besteht also in einem Uebertritt der gelösten Kristalloide in das dargebotene reine Lösungsmittel, während die Kolloide zurückbleiben und somit praktisch rein gewonnen werden können. Bei der Dialyse wird die Lösung in ein geeignetes Gefäß (Dialysator) gebracht, und dieses in ein größeres, mit reinem Lösungsmittel beschicktes Gefäß eingestellt. Die Außenflüssigkeit muß öfters erneuert werden; am besten wirkt fortwährender Zufluß reinen Lösungsmittels (Durchströmen). Dialysiert werden wohl ausschließlich wässerige Lösungen. Als Membran dienen daher tierische oder pflanzliche Häute sowie (gewöhnlich) Pergamentpapier. Die Form der

Gefäße wird verschieden gewählt. Es gibt schalenartige Dialysatorgefäße mit der Membran als Boden, Dialysatorhülsen, deren ganze Wandung aus Membran gebildet wird, sowie ebenfalls ganz aus Membran bestehende Dialysierschläuche.

1m) Ausfällen. Aussalzen. Ausflocken. Klären. Dekantieren. Filtrieren. Kolieren. Auswaschen. Aufschlämmen. Das Ausfällen (Präzipitieren) besteht in einer Abscheidung gelöster Stoffe in Form feiner Kriställchen oder Tröpfchen (auch in amorpher Form als Flocken usw.) durch geeignete Zusätze, welche löslichkeitserniedrigend wirken oder in einer Ueberführung in Stoffe, die an sich schwer löslich sind und darum aus der Lösung ausfallen. So kann man z. B. Kochsalz aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Alkohol (Veränderung des Lösungsmittels, s. auch den Abschnitt 1i „Auskristallisieren") fällen oder aber durch Zufügung konzentrierter Salzsäure. Ersterer Stoff verändert das Lösungsvermögen der Flüssigkeit, letzterer wirkt als gleichioniger Elektrolyt vermindernd auf die Löslichkeit des Salzes auch im unveränderten Lösungsmittel. Die Ausfällung in Form schwerlöslicher Stoffe als Folge von chemischen Reaktionen zwischen Lösungsbestandteilen und zugefügten Reagentien ist ein wichtiges Hilfsmittel der analytischen Chemie zur Trennung der Stoffe, wird aber auch für präparative Zwecke in ausgedehntem Maße angewandt (Beispiel: Ausfällung des in einer Lösung vorhandenen Silber(salz)gehalts in Form von Chlorsilber durch leichtlösliche Chloride). Enthält die Lösung mehrere Bestandteile, die mit dem zugefügten Reagens Reaktionsprodukte von verschiedener Löslichkeit ergeben, so kann man durch sukzessive erfolgenden Zusatz des Fällungsmittels eine fraktionierte Fällung bewirken. Die zuerst ausfallenden Anteile enthalten dann, falls bei der Fällung für gute Durchmischung gesorgt, das fällende Reagens genügend allmählich (verdünnte Lösung) zugesetzt wurde, vorwiegend oder sogar ausschließlich den am schwersten löslichen Stoff; erst nach und nach mischen sich bei fortgesetzter Fällung den weiteren Fraktionen die leichter löslichen bei. Voraussetzung ist dabei, daß die durch fraktionierte Fällung zu trennenden Stoffe nicht feste Lösungen miteinander bilden; in letzterem Falle enthalten schon die ersten Fraktionen auch leichter löslichen Stoff, während anderenfalls ein etwaiger Gehalt daran bei längerer Berührung mit der Mutterlauge (Rühren!) durch nachträgliche Umsetzung gegen schwerer löslichen Stoff ausgetauscht wird.

Beispiel: Aus einem Gemisch löslicher Jodide und Chloride fällen Silbersalze anfangs reines Jodsilber, während aus gemeinsamen Lösungen von Bromiden und Chloriden sofort Mischungen der entsprechenden Silberhaloidsalze ausfallen.

Aussalzen. Zu dieser Operation in weiterem Sinne gehören verschiedene Verfahren zur Abscheidung gelöster Stoffe oder zur Erleichterung ihrer Trennung vom Lösungsmittel. Die technische Seite besteht im ersteren Falle in dem Auflösen leichtlöslicher, gleichioniger Salze in einer Lösung von fettsauren Salzen (Seifen) oder Farbstoffsalzen u. dgl. Die Wirkung des Salzzusatzes äußert sich zum Teil in einer Löslichkeitsverminderung entsprechend der im vorigen Abschnitte besprochenen, zum Teil auch in einer Ausflockung (siehe weiter unten), soweit es sich um mindestens teilweise kolloidal gelöste Stoffe handelt. Aber auch die Veränderung des Lösungsmittels durch den Salzzusatz spielt beim Aussalzen eine Rolle. Das trifft für den zweiten Fall zu. Soll z. B. eine wasserlösliche Substanz mit einem anderen Lösungsmittel ausgeschüttelt werden, so kann die Zufügung eines in letzterem nicht löslichen Salzes bewirken, daß sich das Verteilungsgleichgewicht zu gunsten des neuen Lösungsmittels verschiebt, was für das Ausschütteln günstig ist.

Unter Ausflocken wird die Ausfällung von Kolloiden aus einem „Sol", einer kolloiden Lösung, verstanden. Hierzu sind in erster Linie Elektrolyte geeignet. Je nach der elektrischen Natur des Kolloids (Ladung gegen das Lösungsmittel) wird bald das Anion, bald das Kation die ausflockende Wirkung ausüben, ersteres bei elektropositiven (z. B. Hydroxyden), letzteres bei elektronegativen (z. B. Sulfiden, Metallen) Kolloiden. Die Wertigkeit des wirksamen Ions ist von großem Einfluß; je höher sie ist, desto energischer ist die ausflockende Wirkung. Auch Kolloide unter sich flocken sich aus, und zwar dann, wenn sie entgegengesetzten elektrischen Charakter besitzen; dabei sind gewisse stöchiometrische Verhältnisse erkennbar.

Der Anteil der Ausflockungserscheinungen an der aussalzenden Wirkung ist oben bereits erwähnt worden, andererseits beruht bei manchen kolloiden Lösungen die fällende Wirkung von Elektrolyten zum Teil sicher auf einer Aussalzung infolge von Lösungsmitteländerung. Die Ausflockung eines Kolloids durch Elektrolyte kann durch die Gegenwart eines anderen, gegen letztere weniger empfindlichen Kolloids erschwert werden (Schutzkolloide).

Manche Kolloide, wie Eiweiß, werden durch Erhitzen gefällt (koaguliert). Uebrigens zeigen sich auch typische chemische Einflüsse von Ausflockungsmitteln, wie aus

der spezifischen Wirkung von Metaphosphorsäure auf Eiweiß hervorgeht.

Die Beseitigung feiner Suspensionen aus Flüssigkeiten heißt Klären. Man kann dies durch Schütteln mit zerkleinerten, porösen Substanzen erreichen, wie Ton, Kieselgur, Holzkohle, Tierkohle u. a. Dabei findet oft gleichzeitig eine Entfärbung (Beseitigung von färbenden Substanzen, die sich in echter oder in kolloider Lösung befinden, durch Adsorption, siehe den Abschnitt 2b „Entfärben") statt. Auch zerkleinertes Filtrierpapier für sich allein oder in Mischung mit einem anderen Klärungsmittel kann gute Dienste leisten. Sehr wirksam ist die Ausfällung von Niederschlägen schwerlöslicher Stoffe in der zu klärenden Flüssigkeit durch Vermischung geeigneter Reagentien (z. B. Aluminiumsulfat und Bariumhydroxyd, die durch wechselseitige Umsetzung die schwerlöslichen Stoffe Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd geben); der entstehende Niederschlag „reißt" die Suspensionen „nieder" (zu Boden). Bei der Klärung spielen neben mechanischen Einwirkungen zweifellos Adsorptionserscheinungen eine Rolle, um so mehr, je feiner, kolloidähnlicher die Suspensionen sind.

Auch leicht rückgängig zu machende Lösungsmitteländerungen (z. B. Zusatz von Alkohol zu wässerigen Flüssigkeiten) werden in manchen Fällen zum Klären benutzt. Ein vorzügliches Mittel, Suspensionen zum Absetzen (Sedimentieren) zu bringen, ist das Zentrifugieren. Im Laboratorium wird es noch wenig benutzt.

Zur Trennung des in einer Lösung durch Auskristallisieren, Ausfällen oder Ausflocken entstandenen Niederschlages von der Lösung und damit von den darin zurückgebliebenen Stoffen kann das Dekantieren dienen. Man gießt vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, die überstehende, klare Flüssigkeit ab, hebert sie ab oder läßt sie bei Anwendung von Dekantiertöpfen mit mehreren in verschiedener Höhe in der Seitenwand angebrachten Oeffnungen nach und nach durch diese abfließen. Wenn man ziemlich vollständig dekantieren kann und dieselbe Operation nach immer neuem Aufgießen reinen Lösungsmittels mehrfach wiederholt, kann man eine recht vollkommene Trennung bewirken. In der Regel dient das Dekantieren nur als Vorbereitung zum Filtrieren. Man dekantiert zunächst durch das weiterhin zu benutzende Filter, um Zeit zu sparen; denn die überstehende Mutterlauge, die nur Spuren des Bodenkörpers mitführt, fließt rascher durch das Filter, als wenn der Niederschlag gleich mit aufgegossen wird und so die Filterporen in größerem Umfange verstopft.

Das Filtrieren selbst liefert die vollkommenste Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten. Man läßt die zu filtrierende Lösung usw. durch ein geeignetes Filter fließen und fängt das Filtrat, d. h. die vom festen Bodenkörper befreite Flüssigkeit, auf. Als Filtermaterial dient Filterpapier, das durch Faltung zum Kegelmantel geformt und in einen Trichter eingelegt, auch auf Filterplatten oder Filtriernutschen glatt aufgelegt wird, ferner Glaswolle, Asbestfasern (diese besonders im Filtertiegel nach Gooch), Platinschwamm (im Filtertiegel nach Neubauer), endlich poröse Materialien wie gebrannter Ton (Filterkerzen), Kohle usw. Das Filtrieren durch Tücher, die auf Rahmen (Kolierrahmen) gespannt werden, heißt Kolieren (Durchseihen). Man wendet es zur Filtration größerer Mengen von Gemischen an, die infolge schleimiger Beschaffenheit des festen Anteils schlecht filtrieren.

Im Interesse rascheren Filtrierens legt man Papierfilter so in den Trichter ein, daß das Papier rings an der Wandung fest anschließt (Befeuchten mit reinem Lösungsmittel und Andrücken); dann füllt sich beim Durchfließen der Flüssigkeit das Trichterrohr und es entsteht eine gelinde Saugwirkung.

Rasche Filtration erzielt man durch Anwendung von Faltenfiltern oder von Rippentrichtern, bei denen die filtrierende Fläche erheblich vergrößert ist. Will man die Saugwirkung verstärken, so bringt man unten am Trichterrohr ein mit Schleife versehenes, längeres Glasrohr an, das sich dann gleichfalls mit Filtrat füllt und eine etwas größere Saugwirkung ergibt. Viel energischer wirkt das Filtrieren unter Absaugen an der Luftpumpe (Wasserfall- oder Wasserstrahlpumpe). Man setzt zu diesem Zwecke die Filtriervorrichtung (Papierfilter nach Unterlegen eines vor dem Zerreißen schützenden Konus aus [am besten gelochtem] Platinblech oder perforiertem Pergamentpapier) auf eine Saugflasche auf, in der sich das Filtrat sammelt, größere Nutschen auf tubulierte, weite Standzylinder, oder befestigt sie im Tubus einer Glocke, unter die man ein geeignetes Auffangegefäß stellt; die Glocke steht mit ihrem abgeschliffenen Rande auf einer starken, ebenfalls geschliffenen Glasplatte. In allen Fällen wird dann unter dem Filter ein Minderdruck erzeugt, der die Filtrationsgeschwindigkeit erhöht.

Vielfach empfiehlt es sich, zu Anfang nur mäßig zu saugen, damit sich die Filterporen nicht sogleich gründlich verstopfen, und die Saugwirkung erst allmählich zu steigern. Auch die Filtration unter einem über dem Filter erzeugten Ueberdruck wird gelegentlich angewandt, z. B. bei der „Ultrafiltration" von Kolloiden. Die Apparatur ist dann umständlicher. Kurz erwähnt sei nur die namentlich in tech-

nischen Betrieben für größere Mengen benutzte Filtration mit Hilfe von Filterpressen.

Auf das Filtrieren folgt, wenn es sich um eine vollständige Trennung handelt, das Auswaschen, d. h. die Entfernung der am Niederschlage haftenden Lösung. Daß dieses auch durch fortgesetztes Dekantieren bewirkt werden kann, war oben schon erwähnt worden. Rascher führt meist das Auswaschen auf dem Filter zum Ziel. Man läßt die Lösung möglichst vollständig ablaufen und gießt oder spritzt so oft reines Lösungsmittel auf den Niederschlag, bis das Filtrat frei von den auszuwaschenden Substanzen durchläuft; um das festzustellen, untersucht man Proben des jeweiligen Filtrats mit Hilfe geeigneter Reaktionen. Häufig wird beim Auswaschen der Niederschlag aufgewirbelt und in der Mitte des Filters, soweit das möglich, zusammengespritzt, in anderen Fällen wieder vermeidet man wegen ausgesprochener Neigung zum „Durchgehen" das Aufwirbeln des Niederschlags.

Auch die Wahl von Zusätzen zur Waschflüssigkeit ist von Fall zu Fall verschieden. Bei quantitativen Fällungen wäscht man häufig, wenn angebracht, mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels aus, um die Löslichkeit des Abfiltrierten zu verringern.

Beim Umkristallisieren wird vielfach nach dem Abfiltrieren und Absaugen des Kristallbreis zur Entfernung anhaftender Mutterlauge mit reinem Lösungsmittel „gedeckt", d. h. letzteres nur für kurze Zeit bis zur völligen Bedeckung des festen Stoffes aufgegossen und sogleich wieder abgesaugt; umständliches Auswaschen ist hier ja wegen der durch Auflösung zu befürchtenden Verluste nicht ausführbar.

Das Aufschlämmen (Suspendieren) ist dem (einem jeden Dekantieren vorausgehenden) Absitzenlassen eines Niederschlages gerade entgegengesetzt. Man schüttelt zerkleinerte feste Substanzen mit geeigneten Flüssigkeiten und gießt, wenn die gröberen Teilchen sich abgesetzt haben, was rasch erfolgt, die überstehende Suspension, wie beim Dekantieren die klare Lösung, ab. Man erzielt auf diese Weise eine gewisse Scheidung nach der Teilchengröße. Das Aufschlämmen wird einerseits benutzt, um ein für chemische Umsetzungen geeigneteres, feineres Pulver zu erhalten, andererseits auch zur Trennung verschiedener Stoffe auf Grund ihrer verschiedenen Dichte und der dadurch bedingten verschiedenen Geschwindigkeit des Zubodensinkens (Trennung durch Schlämmen, z. B. bei der „Aufbereitung" von Erzen).

11) Trennen (Scheiden). Emulgieren. Zwei nicht (oder nicht nennenswert) ineinander lösliche Flüssigkeiten können nach der Ausbildung zweier Schichten (entsprechend ihrer Dichte) durch mechanisches Trennen (Scheiden) isoliert werden. Dies ist z. B. beim Ausschütteln einer Lösung mit einem anderen Lösungsmittel stets erforderlich. Wenn die Bildung der getrennten Schichten leicht erfolgt, bietet die Scheidung keine Schwierigkeiten. Man bringt das Gemisch in einen Scheidetrichter (in dem auch das Ausschütteln vorgenommen wird) und läßt nach dem Lüften des Stopfens die schwerere, untere Flüssigkeit durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes allein ablaufen. Bei merklicher, aber begrenzter Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander kommt man auf diese Weise natürlich nur zur Trennung der beiden gesättigten Lösungen und muß deren Zerlegung in die reinen Komponenten weiterhin nach irgendeinem physikochemischen oder chemischen Verfahren bewirken.

Schwieriger ist die Trennung, wenn die beiden Komponenten sich miteinander durch Verteilung in feinste Tröpfchen (Emulsionen) vermischen, ein Zustand, der häufig sehr lange haltbar ist. Kann man das zur Emulsion führende Durcheinanderschütteln in solchen Fällen nicht durch vorsichtiges Schwenken ersetzen, so muß man die Emulsion durch gelindes Rühren, mechanische Erschütterungen, Zusatz von klärend wirkenden Flüssigkeiten (welche die der Emulsion günstigen Oberflächenspannungsverhältnisse verändern; bei wässerigen Emulsionen hilft oft eine Spur Alkohol in diesem Sinne) zu zerstören suchen. Weit überlegen ist allen diesen Methoden in der Wirkung das Zentrifugieren, bei dem sich die Flüssigkeiten wegen der hier sehr großen Differenzen der auf die Komponenten wirkenden Zugkräfte überraschend schnell nach ihrer Dichte trennen. Bekannt ist ja z. B. der große Fortschritt, den die Einführung der Zentrifuge für die Butterbereitung (partielle Trennung des emulgierten Fettes von der wässerigen Milchflüssigkeit) bedeutete, um nur ein ganz alltägliches Beispiel zu nennen.

Beim Emulgieren will man die Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen in Form feinster Tröpfchen absichtlich herbeiführen. Bei Substanzen, die an sich zu dieser Art der Vermengung neigen, genügt intensives Durcheinanderschütteln. In anderen Fällen muß man die Entstehung der Emulsion durch Zusatz von Stoffen unterstützen, welche die hinderliche zu hohe Differenz der Oberflächenspannung zwischen beiden Flüssigkeiten verringern.

Zur Emulgierung von Fetten und Oelen in wässerigen Flüssigkeiten versetzt man letztere mit gewissen Kolloiden oder Halbkolloiden, wie Seife, Gelatine, Eiweiß.

Das Emulgieren wird vornehmlich angewandt, wenn innerhalb einer Flüssigkeit eine an sich damit nicht mischbare zweite zu einer Reaktion gebracht werden soll, für welche feinste Verteilung wünschenswert ist.

10. Trocknen (ausschließlich des Trock-

nens durch Erhitzen). Außer dem Erhitzen, durch das man schwerflüchtige Stoffe von flüchtigen, flüssigen Beimengungen befreien kann, dienen zum Trocknen, d. h. zur Entfernung flüssiger oder leicht zu verflüssigender Substanzen (Trocknen im weiteren Sinne), insbesondere des Wassers sowie wässeriger Lösungen und des Wasserdampfes, eine Reihe verschiedener Verfahren.

Die beim Auskristallisieren oder Umkristallisieren erhaltene Kristallmasse trocknet man nach dem Absaugen vielfach einfach durch Aufstreichen auf eine poröse Unterlage (Tonteller) oder durch Ausbreiten auf bezw. zwischen Filtrierpapier, wobei die anhaftende Mutterlauge von der Unterlage aufgesaugt wird. Man verdrängt auch schwerer flüchtige Flüssigkeiten durch leichter flüchtige, Wasser z. B. durch Alkohol, diesen gelegentlich weiterhin durch (reinen, trockenen!) Aether. Bei dem rasch erfolgenden Verdampfen der leichtflüchtigen Flüssigkeit bleibt dann die feste Substanz trocken zurück. Das Verdrängen geschieht durch Auswaschen und Filtrieren (Absaugen).

Gase werden oft getrocknet, indem man darin suspendierte Flüssigkeitströpfchen zunächst mittels geeigneter Filter (Watte u. dgl.) zurückhält und dann den Gehalt an Flüssigkeitsdampf durch Abkühlen kondensiert (s. oben 1k unter „Verflüssigen"). Diese Art von Trocknung ist z. B. zur Entfernung von Wasserdampf sehr wirksam (Kühlung durch flüssige Luft oder Kohlensäureschnee). In entsprechender Weise kann man Wasser aus tiefer erstarrenden Flüssigkeiten durch Ausfrieren entfernen und letztere mithin durch Abkühlung trocknen.

Sehr wichtig ist das Trocknen mit Hilfe von Trockenmitteln. Als solche dienen feste Stoffe oder Flüssigkeiten, welche mit der zu entfernenden Flüssigkeit physikochemische oder chemische Reaktionen geben, sie also unter Bildung von Solvaten (z. B. Hydraten) oder hochkonzentrierten, gesättigten Lösungen von geringer Lösungsmitteltension aufnehmen (die absorbierte Flüssigkeit als Lösungsmittel gedacht) oder chemische Reaktionen mit ihnen eingehen, die zu einem praktisch vollständigen Verbrauch des zu entfernenden Stoffes führen können; natürlich dürfen die Reaktionsprodukte nicht störend wirken (am günstigsten ist möglichst vollkommene Unlöslichkeit).

Für den am häufigsten vorkommenden Fall der Entfernung von Wasser (Trocknung im engeren Sinne) kommen als Trockenmittel eine ganze Reihe „wasserentziehender" Substanzen, fester und flüssiger, in Betracht. Hierzu gehören wasserfreie Salze, wie entwässertes Natriumsulfat oder Kupfersulfat, getrocknetes oder geschmolzenes Calciumchlorid, Aetzkali, Natronkalk, Pottasche, gebrannter Kalk, endlich als am energischsten wirkende Trockenmittel Phosphorpentoxyd sowie Alkali- (auch Erdalkali-)Metalle, vor allen Dingen Natrium und Calcium. Als flüssiges Trockenmittel ist vornehmlich konzentrierte Schwefelsäure zu nennen.

Gase leitet man zur Trocknung durch Waschflaschen, die mit flüssigen Trockenmitteln gefüllt sind, oder durch Röhren, U-Röhren, Türme mit porösem, mit solchen Flüssigkeiten getränktem Material (Bimsstein) oder mit Glasperlen, die damit befeuchtet sind. Letztere Apparate werden auch zur Füllung mit festen Trockenmitteln benutzt.

Zu trocknende Flüssigkeiten werden mit festen oder flüssigen Trockenmitteln durchgeschüttelt und dann in einer der üblichen Weisen davon wieder getrennt.

Feste Substanzen läßt man in Exsikkatoren (eventuell im Vakuum) neben und über Trockenmitteln stehen.

Zu beachten ist beim Gebrauche der Trockenmittel, daß die Art der letzteren sich einmal nach der Natur des zu entfernenden und der des zu reinigenden Stoffes richten muß, andererseits die Reihenfolge bei der Anwendung verschiedener Trockenmittel im Sinne der Steigerung der trocknenden Wirkung zu wählen ist.

Die am häufigsten, z. B. zum Trocknen von Gasen (Wasserentfernung) gebrauchten Trockenmittel, Chlorcalcium, konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd müssen demnach in der angegebenen Reihenfolge hintereinandergeschaltet werden. Jedes vorhergehende Mittel bewirkt eine Vortrocknung des Gases. Eine solche fraktionierte Trocknung ist auch beim Trocknen von Flüssigkeiten angebracht. So entfernt man z. B. die Hauptmenge des in Aether gelösten Wassers durch Schütteln mit Chlorcalcium, den letzten Rest dann durch Hineinbringen von Natrium in Form eines mit Hilfe der Natriumpresse hergestellten Drahtes oder Bandes. Alkohol trocknet man durch Behandeln mit gebranntem Kalk vor und endgültig durch Siedenlassen über metallischem Calcium (Grieß, Spähne) am Rückflußkühler (Kühlerrohr oben mit einem Trockenröhrchen mit Chlorcalcium verbinden!).

Um noch einige in der Praxis häufig vorkommende Fälle zu nennen, sei erwähnt, daß man Ammoniak und Schwefelwasserstoff nicht mit konzentrierter Schwefelsäure, ersteres auch nicht mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd, letzteres nicht mit gebranntem Kalk und mit Aetzkali oder dgl. trocknen darf, weil chemische Reaktionen mit dem Trockenmittel eintreten. Ammoniak trocknet man mit gebranntem Kalk, Schwefelwasserstoff mit Chlorcalcium.

Konzentrierte Schwefelsäure befreit auch von Alkohol- und Aetherdämpfen. Zur Entfernung von Säuredämpfen füllt man Exsikkatoren mit Aetzkali, Natronkalk oder Aetzkalk, zur Wegnahme mancher organischer Flüssigkeiten (Benzin, Benzol, Chloroform usw.) mit Paraffinstückchen.

1p) **Verschließen. Evakuieren.** Das Verschließen von Gefäßen wurde

schon im Abschnitt 1a „Erhitzen" als Mittel zur Verhütung von Substanzverlusten und zur Erreichung höherer Temperaturen bei Reaktionen in Flüssigkeiten erwähnt. Man unterscheidet bequem lösbare Vorrichtungen für vorübergehenden Verschluß, wie Druckflaschen mit aufgebundenem oder durch Schrauben niedergehaltenem Stopfen, solche mit Scharnierverschluß (nach Art der Bierflaschen) sowie Gefäße mit aufgeschraubten Verschlüssen, und Dauerverschlüsse, wie verkittete, mit Siegellack, Marineleim, Kolophonium usw. gedichtete und festgelegte Stopfen (vornehmlich für Aufbewahrung und Versand), endlich den „hermetischen" Verschluß durch Einschmelzen. Bei letzterem wird ein Teil des Apparates zu einer dickwandigen Kapillare ausgezogen und diese dann zur gegebenen Zeit zugeschmolzen.

Die abzuschmelzende Stelle muß die genannte Form haben, weil andernfalls infolge der stattfindenden Erhitzung Aufblähungen, beim Erkalten auch Einziehungen der Gefäßwand entstehen könnten, welche der Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit des Gefäßes Abbruch tun würden. Das wäre besonders beim Arbeiten mit hohen Binnendrucken, für das der hermetische Verschluß in erster Linie bestimmt ist, bedenklich. Um gleichmäßig gute Kapillaren zu erhalten, zieht man sie aus, bevor in solche Gefäße Flüssigkeiten eingeführt werden, und gibt letztere durch einen Trichter oder eine Pipette mit noch dünnerem, kapillarem Fortsatz in das Gefäß. Bei Einschmelzröhren kann man, was bei anders geformten Gefäßen oft nicht der Fall sein wird, auch nach der Beschickung mit Flüssigkeit meist noch eine gute Kapillare, deren Herstellung freie Beweglichkeit des Apparates erfordert, ausziehen. Dürfen die Reaktionskomponenten erst nach dem Einschmelzen vermischt werden, so bringt man die eine in ein eventuell zugeschmolzenes, dünnes und dünnwandiges Einsatzgefäßchen (Röhrchen), die andere in das Einschmelzgefäß selbst oder ein zweites Einsatzgefäßchen und bewirkt nach dem Abschmelzen die Vermischung durch Neigen bezw. durch Zertrümmern der Einsatzgefäßchen mittels Schüttelns. Vielfach erfolgt die Vermischung bei folgender Temperaturerhöhung infolge von Verdampfung von selbst.

Das Evakuieren ist gleichfalls schon oben besprochen worden (beim Destillieren 1e). Sollen Gefäße vor dem Zuschmelzen evakuiert werden, so muß in jedem Falle die abzuschmelzende Stelle vorher zur dickwandigen Kapillare ausgezogen sein. Nach Erreichung des gewünschten Vakuums wird dann die Kapillare zunächst gelinde, dann stärker erwärmt, schließlich in der Gasbrennerflamme oder vor dem Gebläse bis zum Erweichen erhitzt. Unter dem Einflusse des von außen wirkenden Atmosphärendruckes fällt sie dann rasch zusammen, und damit ist der Verschluß erreicht. Zur Füllung eines Gefäßes mit einem beliebigen Gase, das man etwa aus besonderen Gründen nicht zur Verdrängung der Luft durchleiten kann, bedient man sich mit Nutzen ebenfalls des Evakuierens. Man pumpt die Luft möglichst vollständig aus, setzt dann das evakuierte Gefäß mit dem das Füllgas enthaltenden Gasentwickler oder Reservoir in Verbindung, pumpt nochmals aus, füllt wieder und wiederholt das so oft, bis mit Sicherheit die Luft soweit herausgespült ist, als man wünscht. Zum Einschmelzen erzeugt man dann zweckmäßig einen kleinen Minderdruck, damit die Abschmelzkapillare gut zusammenfällt.

Anmerkung. Auf das Zerkleinern, Pulverisieren, Sieben und andere mechanische Operationen braucht wohl nicht näher eingegangen zu werden, da sich deren Ausführung an der Hand der Besprechung der dazu dienenden Vorrichtungen im Artikel „Chemische Apparate" ohne weiteres von selbst ergibt.

2. Besondere Arbeitsmethoden. 2a) Brennen. Löschen. Unter Brennen (Calcinieren) werden verschiedenartige Operationen zusammengefaßt, denen gemeinsam eine mäßige oder auch stärkere Erhitzung fester Substanzen ist, durch die jedoch sehr verschiedene Prozesse bewirkt werden können. Es sei nur auf die praktisch wichtigen Fälle des Gipsbrennens (Entfernung von Kristallwasser), Kalkbrennens (Zerlegung von Calciumcarbonat in Calciumoxyd [gebrannten Kalk] und Kohlendioxyd), Ton- und Porzellanbrennen (Austreiben von Konstitutionswasser, Schwinden bezw. Sintern des Rückstandes) hingewiesen. Beim Brennen von Gegenständen, die unter Zuhilfenahme eines organischen Bindemittels (Leim, Stärke) geformt sind, wird das Bindemittel durch die Hitze zerstört und entfernt.

Durch die Operation des Löschens werden gebrannte Stoffe wieder gewässert. So nimmt der gebrannte Gips beim Löschen wieder Kristallwasser auf (Erhärtung des plastischen Gipsbreis); gebrannter Kalk geht beim Löschen durch Aufnahme von Wasser unter starker Erwärmung in Calciumhydroxyd (gelöschten Kalk) über. Durch zu starkes Brennen verliert der Gips seine Fähigkeit zu rascher Löschung (totgebrannter Gips), wahrscheinlich infolge der Zerstörung sonst noch vorhandener Keime des Dihydrats (oder Halbhydrats?); nach anderer Auffassung entsteht bei zu hoher Temperatur eine schwerer lösliche Form des Anhydrits.

2b) Färben. Beizen. Entfärben. Bleichen.

Auf technische Einzelheiten dieser Prozesse kann an dieser Stelle selbstverständlich nicht eingegangen werden; nur ihre chemischen Grundlagen können in großen Zügen besprochen werden, soweit darüber etwas Bestimmtes bekannt ist.

Färben und Beizen. Unter Färben im weitesten Sinne kann zwar jedes Ver-

fahren verstanden werden, bei dem irgendeiner festen oder flüssigen Substanz durch Zufügung eines Farbstoffs (siehe den Artikel „Farbstoffe") eine bestimmte Farbe erteilt, d. h. die Eigenschaft verliehen wird, das darauf fallende weiße Licht selektiv (vorzugsweise in gewissen Spektralgebieten) zu absorbieren (Färben von Flüssigkeiten aus ästhetischen Gründen, aber auch zu Verfälschungszwecken, Blauen von Zucker, dessen gelblicheFarbe mit der komplementären Weiß ergibt); im eigentlichen, engeren Sinne bedeutet Färben aber das Färben von Gespinnstfasern, wie Wolle, Seide, Baumwolle. Hierbei sind nun zwei prinzipiell verschiedene Fälle zu unterscheiden. In dem einen entstehen die substantiven, im anderen die adjektiven Färbungen; im ersteren wird der Farbstoff von der Faser selbst fixiert, im letzteren durch einen Hilfsprozeß, das Beizen, darauf befestigt. Welcher der beiden Prozesse anzuwenden ist, ergibt sich aus dem gegenseitigen Verhalten von Faser und Farbstoff; man kann nicht schlechthin von substantiven und adjektiven Farbstoffen sprechen, denn je nach der Natur der Faser kann derselbe Farbstoff bald zu der einen, bald zu der anderen Kategorie gehören. Die Fasern oder die daraus gefertigten Gewebe werden zur Erzeugung einer substantiven Färbung in die Farbstofflösung (Farbbrühe) hineingebracht, eine angemessene Zeit, oft unter Bewegen sowie Erhitzen, darin gelassen und dann einer sehr verschiedenartigen Weiterbehandlung unterzogen. Die Faser entzieht der Lösung den Farbstoff, häufig sehr vollständig.

Der Versuch, den Färbeprozeß auf die Entstehung einer festen (besser starren, weil es sich durchweg nicht um kristallisierte, sondern um amorphe Faserstoffe handelt) Lösung des Farbstoffs in der Faser zurückzuführen, hat keine allgemein gültige Erklärung des Färbens ergeben. In zahlreichen Fällen, z. B. bei der substantiven Färbung stickstoffhaltiger, tierischer Fasern, wie Wolle und Seide, finden zweifellos chemische Reaktionen zwischen der Substanz der Faser und Farbstoffen statt. Ja, dieselbe Faser ist imstande, sowohl saure als auch basische Farbstoffe chemisch zu homogenen Färbungen zu binden, besitzt also selbst amphoteren (Säure- und Basen-) Charakter. Neben dieser chemischen Fixierung der Farbstoffe kommen aber noch physikochemische Vorgänge in Betracht, bei denen eine eigentliche chemische Bindung nicht anzunehmen ist, sondern eine Aufnahme des Farbstoffs in Form einer festen Lösung, wobei noch die Adsorption des Farbstoffs an der Oberfläche der Faser eine besondere, wichtige Rolle spielt. Daß die Adsorption durch chemische Veränderung des adsorbierenden Mittels (der Oberfläche der Faser) in sehr erheblichem Maße beeinflußt werden kann, ist nach anderweitigen Beobachtungen auf diesem Gebiete so gut wie sicher, und so erklärt sich denn das beim Färben beobachtete verschiedene Verhalten der chemisch verschiedenen Faserarten wie auch der unveränderten und chemisch veränderten Faser ganz ungezwungen auch vom Standpunkte der Adsorptionstheorie. Daß neben der Oberflächenlöslichkeit (Adsorption) auch eine gewisse Löslichkeit durch die ganze Masse der amorphen Faser (Absorption) einhergeht, ist sehr wahrscheinlich. Ueber den Grad der letzteren läßt sich nichts aussagen. Die Oberflächenform (Glätte, Rauheit, Gliederung) dürfte einen nur untergeordneten Einfluß auf das Zustandekommen der Adsorption haben.

Eine Reihe von Farbstoffen, die selbst von der Faser nicht aufgenommen werden, können durch „Entwickelungsverfahren" in der Faser fixiert werden. Das ist dann der Fall, wenn Umwandlungsprodukte, z. B. die reduzierten Farbstoffe, in die Faser eingehen, worauf durch entsprechende chemische Prozesse der Farbstoff selbst aus dem in der Faser befindlichen Derivat erzeugt und dort unlöslich niedergeschlagen wird. Das wichtigste Beispiel ist die „Küpenfärberei" (Küpe ist hier die Lösung des reduzierten Farbstoffs) mit Indigo und anderen Farbstoffen.

Viele Farbstoffe, die weder substantive Färbungen (wenigstens keine dauerhaften, „echten") liefern, noch auch ein Entwickelungsverfahren gestatten, lassen sich durch Beizen auf und in der Faser fixieren. Das Beizen besteht in einer Behandlung der Faser vor oder bei bzw. nach) dem eigentlichen Färben und zwar mit Substanzen, welche entweder sofort oder bei zweckmäßiger Nachbehandlung in und auf der Faser einen Niederschlag von Hydroxyden oder basischen Salzen des Aluminiums, des dreiwertigen Chroms, des Eisens, des zweiwertigen Zinns, des dreiwertigen Antimons u. a. geben. Gerbsäure-Antimonoxyd-Beizen sind ein Beispiel basischer Salze. Solche Beizen haben nun die Fähigkeit, Farbstoff anzunehmen und damit „Lacke" zu bilden, die teils als lockere chemische Verbindungen, teils, was richtiger sein dürfte, als Lösungen oder Adsorptionsverbindungen von Beize und Farbstoff aufgefaßt werden. Das Beizen ist also ein indirektes Färben, nämlich das Färben einer in der Faser erzeugten, färbbaren fremden Substanz. Auch substantiv aufgenommene Farbstoffe können nachträglich noch durch Beizen in Lacke umgewandelt werden und zeichnen sich dann, wie alle Beizenfärbungen, durch besondere „Echtheit", d. h. Unempfindlichkeit gegen Waschen mit kaltem oder heißem Wasser, Seife und manche Chemikalien aus.

Außer auf Waschechtheit kommt es bei den Färbungen auch auf „Lichtechtheit" an. Letztere ist nur bei wenigen organischen Farbstoffen bedeutend; die meisten stehen darin den Mineralfarben wesentlich nach.

Entfärben und Bleichen. Die Ent-

fernung von Farbstoffen kann nach mehreren prinzipiell verschiedenen Methoden erfolgen. Beim Entfärben im engeren Sinne wird der Farbstoff durch „Entfärbungspulver“ aufgenommen (im wesentlichen adsorbiert). So dient die Behandlung mit Knochenkohle oder Tierkohle, aber auch mit anderen porösen Substanzen, wie Tonerdemagnesiasilikaten, zur Entfärbung von Flüssigkeiten (Zuckerlösung, Erdwachs, Paraffin), eine Methode, die auch im wissenschaftlichen Laboratorium zur Beseitigung färbender Nebenprodukte organischer Präparate fortwährend Anwendung findet. In manchen Fällen kommt man auf einem anderen, einfacheren Wege zum Ziel, der aber nur dann gangbar ist, wenn es sich nur um die Beseitigung der Färbung, nicht um die des färbenden Stoffes (Reinigung) handelt. Man färbt dann die Substanz mit einem anderen Farbstoff, dessen Farbe der zu beseitigenden gerade komplementär ist; das Resultat ist dann ein reines Weiß (Blauen des Zuckers, der Wäsche).

Endlich lassen sich färbende Substanzen auch auf chemischem Wege, durch tiefgreifende Reaktionen, beseitigen d. h. zerstören. Derartige Verfahren werden zwar gelegentlich auch zum Entfärben von Flüssigkeiten angewandt, vorwiegend aber zum Bleichen von Fasern und Geweben. Man versteht darunter die Befreiung der letzteren von färbenden Verunreinigungen der eigentlichen Fasersubstanz. Hierzu dient Behandlung mit verdünnter, heißer Alkalilauge unter Luftabschluß (Bäuchen der Baumwolle), Einwirkung von Ozon und von Wasserstoffperoxyd (Rasenbleiche der feuchten Leinenfaser im Sonnenlicht, Bleichen von Wolle und Seide mit wässeriger Lösung von Wasserstoffperoxyd bezw. Natriumperoxyd) sowie sonstiger Oxydationsmittel (Bleichlauge [Alkalihypochloritlösung], meist elektrolytisch gewonnen; Chlorkalklösung, beides z. B. für Baumwolle), oder von Reduktionsmitteln (schweflige Säure bei der Bleichung von Seide).

Es handelt sich also in jedem Falle um chemische Umwandlung oder Auflösung der färbenden Substanzen, deren Umwandlungsprodukte nachher noch vielfach samt den Entfärbungsmitteln durch weitere Wasch- und Reinigungsprozesse entfernt werden. Die Wahl der Entfärbungsmittel hängt außer von der Natur des Farbstoffs auch von der Art des Substrats ab, durch die einzelne Bleichmittel wegen unerwünschter Einwirkungen ausgeschlossen werden können (Schädigung der Faser).

2c) Entfetten (von Gefäßen). Im Laboratorium erweist es sich häufig als wünschenswert oder notwendig, Gefäße von anhaftenden Fettspuren zu befreien, deren Vorhandensein die Benetzung mit Flüssigkeiten erschwert oder verhindert. Dies spielt z. B. eine Rolle beim Gebrauch auf Ausguß geaichter Meßgeräte (Pipetten, Büretten). Das Stehenlassen und Ausspülen mit warmer Alkalilauge, noch besser das Auskochen damit ist namentlich dann wirksam, wenn alkoholische oder doch alkoholhaltige Lauge verwandt wird. Alkohol allein ist praktisch wirkungslos. Aether enthält manchmal selbst etwas Fett u. dgl.

Noch einfacher als die Behandlung mit Lauge ist die mit Chromsäure. Man löst feingepulvertes Kaliumbichromat oder auch Chromtrioxyd unter Rühren oder Schütteln in konzentrierter Schwefelsäure und verwendet die Mischung warm (50 bis 60°), indem man sie in die zu entfettenden Gefäße einfüllt oder aufsaugt bezw. die zu reinigenden Gegenstände in die Lösung eintaucht. Nach einiger Zeit (höchstens einigen Stunden) ist mit Sicherheit die Oberfläche fettfrei. Bei längerer Berührung mit destilliertem Wasser, das manchmal Spuren von Fett enthält, werden Glasoberflächen usw. leicht wieder etwas fettig. Erneute, kurze Entfettung ist dann erforderlich.

2d) Gerben. Mit der Aufnahme der Farbstoffe und Beizen durch die Faser wie auch der Farbstoffe durch die Beizen läßt sich die Vereinigung der Gerbmittel mit der tierischen Haut (Lederhaut) zu Leder vergleichen, ein Prozeß, der Gerben heißt. Beide Vorgänge ähneln sich auch darin, daß eine einheitliche Erklärung ihrer chemisch-physikalischen Seite nicht möglich scheint, auch eine sichere Kenntnis der einzelnen Reaktionen noch aussteht. Es handelt sich im wesentlichen um ein Eingehen von Pflanzengerbstoffen (Gerbsäuren), Oxyfettsäuren und Metallhydroxyden sowie basischen Salzen in die Substanz des Coriums (Lederhaut), welche dadurch wasserunlöslich wird, ihre Quellfähigkeit und Neigung zur Fäulnis verliert, mithin technisch überaus schätzenswerte Eigenschaften annimmt. Es wird nach der Natur der Gerbmittel eine Lohgerbung (pflanzliche Gerbstoffe), Oelgerbung (Sämischgerbung) und Mineralgerbung unterschieden.

Vermutlich beruht die Gerbung auf mehreren, jedoch vielfach miteinander und zwar von Fall zu Fall verschieden kombinierten Vorgängen und läßt sich, analog dem Färben, als chemische Bindung durch die stickstoffhaltige Hautsubstanz sowie als Bildung fester Lösungen mit starkem Vorwalten adsorptiver Fixierung auffassen. Die Bindung von Gerbstoffen erfolgt jedenfalls bei Ueberschuß von Hautsubstanz (praktisch) quantitativ, so daß der Gerbstoffgehalt der Gerbbrühen bezw. des neuerdings viel verwandten Gerbstoffextrakts durch Ausschütteln des Gerbstoffs mit Hautpulver quantitativ bestimmt werden kann.

Nach den vorbereitenden Operationen, welche der Ablösung der Epidermis (Oberhaut) samt Haaren (außen) und Fetthaut

(innen) sowie der Auflockerung (Schwellung) der Lederhaut dienen, erfolgt das eigentliche Gerben durch Liegenlassen oder auch Bewegen der Haut in der Gerbbrühe oder anderweitiges Imprägnieren mit gerbenden Substanzen und erfordert teilweise noch Hilfs- und Nachprozesse, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die wichtigsten Gerbmittel sind Eichenrindengerbsäure nebst den in vielen anderen Rinden und Hölzern enthaltenen sonstigen Gerbstoffen, die aus Glyceriden ungesättigter Fettsäuren durch geeignete Behandlung entstehenden Oxyfettsäuren, ferner Formaldehyd, endlich von Mineralstoffen Tonerde (Alaun-Kochsalzgerbung: Weißgerbung) und Chromhydroxyd (Chromgerbung).

Dem Gerben der tierischen Haut steht nahe die Gerbung von Leimsubstanzen. Letztere entstehen ja aus der Haut und anderen Geweben durch eine Art Aufschliessungsprozeß (Kochen mit Wasser). Sie verlieren ebenfalls ihre Quellbarkeit und Wasserlöslichkeit durch Gerben z. B. mit Formaldehyd. Von Wichtigkeit ist die Gerbung des Leims durch Kaliumbichromat bei Belichtung, da hierauf ein photochemisches Reproduktionsverfahren beruht (Lichtdruck, Pigmentprozeß).

2e) Aetzen. Unter Aetzen versteht man den oberflächlichen Angriff fester Substanzen durch lösend wirkende Agentien. So können z. B. Kristalle wasserlöslicher Salze mit Wasser angeätzt werden, wobei die bekannten Aetzfiguren entstehen. Für Substanzen, die in Wasser schwerlöslich sind, nimmt man Säuren oder andere stärker lösende Flüssigkeiten, auch Dämpfe von Lösungsmitteln. Geschliffene und polierte Oberflächen metallischer Legierungen werden z. B. zur Untersuchung ihrer Struktur (Metallographie) mit verdünnten Säuren oder Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid u. a. geätzt. Bei den vorstehend angegebenen Verfahren handelt es sich um einen Angriff, der entweder nicht alle Gefügebestandteile der geätzten Substanz gleichmäßig trifft (Metallographie) oder sich in verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit vollzieht (Aetzfiguren).

Bei einer anderen Art der Aetzung kommt es nur auf eine Entfernung von Substanz aus bestimmten Stellen der Oberfläche an, wodurch vertiefte Zeichnungen oder Muster oder auch Mattierungen der ganzen Oberfläche oder von Teilen davon erzeugt werden können. Dies ist beispielsweise der Fall beim Aetzen auf Glas und bei der Aetzung von Metallplatten für die Zwecke der graphischen Gewerbe.

Das Aetzen des Glases erfolgt mit Flußsäure oder (was auf dasselbe hinausläuft) mit angesäuerten Lösungen wasserlöslicher Fluoride. Das Glas (Mischung von Alkali- und Erdalkalisilikaten) wird dabei unter Bildung von Metallfluoriden und Kieselfluorwasserstoffsäure bezw. deren Salzen (Silicofluoriden) aufgelöst. Verdünnte, gemischte Aetzflüssigkeit, ebenso auch konzentrierte, aber reine Flußsäure liefert die Klarätzung d. h. durchsichtige Aetzstellen infolge gleichmäßiger, glatter Lösung des Glases, konzentrierte Mischungen (z. B. Flußpsat mit konzentrierter Schwefelsäure oder Fluorkalium mit Salzsäure und Kaliumsulfat) dagegen die Mattätzung, bei der die geätzte Stelle durchscheinend wird. Dies soll auf der Abscheidung von schwerlöslichen Silicofluoriden beruhen. Auch Flußsäuredämpfe ätzen matt. Zur Abgrenzung der zu ätzenden Bezirke wird die ganze Oberfläche mit einem Aetzgrund aus Wachs oder sonstigem geeignetem Material überzogen, in den dann die zu ätzende Zeichnung, Schrift usw. eingeritzt wird.

Soll die Zeichnung usw. erhaben auf geätztem und darum vertieftem Grunde erscheinen, so schützt man nur sie beim Aetzen durch Aufdrücken oder Aufkleben einer unangreifbaren Schicht.

Zur Aetzung in Metall verfährt man im wesentlichen ebenso, nur wird das Aetzmittel je nach der Natur des Metalls verschieden gewählt werden müssen. Zu erwähnen ist noch, daß auch auf galvanischem Wege eine Aetzung ausgeführt wird, indem man die entsprechend hergerichtete Metallplatte als Anode in ein elektrolytisches Bad bringt. An den freien Stellen erfolgt elektrolytische Auflösung.

2f) Amalgamieren und Verwandtes. Bei chemischen Arbeiten ist hier und da die Auflösung von Metallen in Quecksilber oder das oberflächliche Ueberziehen von Metall mit einer Quecksilberlegierung (Amalgam) erforderlich.

Die Auflösung in Quecksilber ist ein Mittel, um Metalle zu verdünnen, und wird z. B. angewandt bei Alkalimetallen (hauptsächlich Natrium), die zu Reduktionszwecken benutzt werden sollen, um die sonst zu stürmische Reaktion zu mäßigen. Natriumamalgam stellt man her, indem man Natrium durch Waschen mit Benzin von anhaftendem Petroleum (in dem es aufbewahrt wurde) befreit, die harten Krusten mit einem Messer abschneidet und dann das blanke Metall in kleineren Portionen in Quecksilber einträgt, das in einem schmalen, hohen Tiegel schwach erwärmt wurde.

Die Auflösung erfolgt unter heftiger Reaktion (Erhitzung, Feuererscheinung, Zischen), weshalb die Operation unter dem Abzuge auszuführen ist. Tritt die Reaktion nicht sogleich ein, so stößt man das Natrium mit einem gebogenen Glas- oder Eisendrahthaken unter die Oberfläche des Quecksilbers. Konzentriertere

Amalgame werden noch heiß ausgegossen und erstarren beim Abkühlen.

Bei richtiger Temperierung des Quecksilbers tritt die Reaktion prompt ein und wird doch auch nicht zu heftig. Je mehr sich das Amalgam anreichert, desto mehr läßt die Heftigkeit nach, so daß man schließlich wieder stärker erwärmen kann.

Zink wird amalgamiert, indem man es mit verdünnter Salpetersäure ätzt und dann in eine schwach salpetersaure Lösung von Mercuronitrat bringt, aus der es sogleich Quecksilber in Form eines grauen Niederschlages abscheidet. Beim Reiben mit einem Tuche, Filtrierpapier usw. wird der Ueberzug blank. Man verstärkt ihn durch kurzes Eintauchen in Quecksilber, das mit verdünnter Salpetersäure überschichtet ist, und nochmaliges Reiben, und streicht schließlich anhängende Quecksilbertropfen ab.

Beim Zink dient das Amalgamieren dazu, das Metall gegenüber verdünnter Säure praktisch unangreifbar zu machen, was auf der Erschwerung der Wasserstoffabscheidung (Ueberspannung) beruht.

Kupfer wird in derselben Weise amalgamiert; man benutzt dieses Verfahren, um einen sicheren Kontakt zwischen den kupfernen Leitungsdrähten und der Quecksilberfüllung von Quecksilbernäpfen (Quecksilberschlüssel, Unterbrecher, Wender) bei elektrischen Schaltungen zu erzielen.

Aluminium amalgamiert man im Gegensatze zum Zink gerade zur Erhöhung seiner Reaktionsfähigkeit. Es kann dann keine schützenden Deckschichten von Oxyd oder Hydroxyd bilden und reagiert z. B. schon mit Wasser lebhaft unter Wasserstoffentwickelung und Entstehung von Ausblühungen von Hydroxyd. Aluminium wird zum Amalgamieren mit Natronlauge angeätzt, abgewaschen, mit 1%iger Quecksilberchloridlösung behandelt, nach einigen Sekunden sorgfältig mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet. Auch kann man es einige Sekunden mit alkoholischer oder ätherischer Lösung von Quecksilberchlorid behandeln und mit Alkohol oder Aether abwaschen.

Soll reines Zink, das sich in verdünnten Säuren nur sehr träge löst, zur Wasserstoffentwickelung benutzt werden, so wird es mit Platin oder einfacher mit Kupfer präpariert. Dies geschieht durch Zufügen einer Spur von Platinchloridlösung oder Kupfersalzlösung zu der Säure. Es schlägt sich feinverteiltes Platin oder Kupfer auf dem Zink nieder, und diese Beimengung begünstigt die Gasententwickelung; es tritt hier gerade die entgegengesetzte Wirkung ein wie beim Amalgamieren, nämlich eine Herabsetzung der Ueberspannung. Mit Kupfer präpariertes Zink dient in der präparativen organischen Chemie als sehr wirksames Reduktionsmittel (Zink-Kupfer-Paar).

2g) Glasblasen. Es kann nicht Aufgabe dieses Abschnitts sein, alle zur praktischen Handhabung der Glasbläserei erforderlichen Manipulationen zu beschreiben und Anleitungen zu ihrer Ausführung zu geben. Dazu ist einerseits der verfügbare Raum viel zu klein, andererseits wäre auch eine langatmige Gebrauchsanweisung gänzlich verfehlt. Die autodidaktische Erlernung des Glasblasens erfordert so viel Zeit und Geduld, daß vermutlich keiner der Leser dieses Handbuches sich auf diese Weise zu derjenigen Fertigkeit durchringen wird, welche schließlich Nutzen bringt und Freude bereitet. Wenn irgendwo, so ist auf diesem Gebiete der praktische Unterricht, also hier die persönliche Unterweisung durch einen erfahrenen und geschickten Glasbläser, am Platze. Der reine Autodidakt wird doch nie hinter eine ganze Reihe von Kunstgriffen und Hilfen kommen, die eine wenn auch nur kurze, praktische Anleitung erschließt. Zur gründlichen Einübung und zur Weiterbildung ist längere, häufige Beschäftigung mit dem Gegenstande unerläßlich, in dem es so vieles gibt, was „Gefühlssache" ist. Allmählich bildet sich in den Fingerspitzen eine Art Gleichgewichtsgefühl aus, und ebenso erwirbt das Auge die Fähigkeit, eintretende oder mögliche Formänderungen des fließenden Glases zu erkennen und richtig zu verwerten.

Beim praktischen Arbeiten im Laboratorium steht der Chemiker alle Augenblicke vor der Aufgabe, Hilfsgeräte aus Glas herzustellen oder zu formen, wenn er kompliziertere Apparate aufbaut, Apparateteile verbindet, verschließt usw. Die Kenntnis der elementarsten Regeln für das Umgehen mit Glas und die einfachsten glasbläserischen Handgriffe müssen ihm darum geläufig sein. Weiter soll auch das Ziel dieser Erörterungen nicht gesteckt werden. Jeder, der für den Gegenstand Interesse und Verwendung hat, findet Näheres in den vorzüglichen Anleitungen von Ebert („Anleitung zum Glasblasen", Leipzig, Barth) und von Diakonow und Lermantoff („Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische", Berlin, Friedländer u. Sohn). Namentlich die erstere sei auch jedem Anfänger, selbst solchen, die in die Kunst des Glasblasens nicht allzu tief eindringen wollen, wärmstens empfohlen. Die Wohlfeilheit der genannten Bücher berechtigt dazu, hier hinsichtlich aller weniger einfachen Arbeiten auf das dort Gebotene Bezug zu nehmen.

Drei Eigenschaften des Glases sind es vornehmlich, die bei den Operationen der Glasbearbeitung ausgenützt werden: seine Sprödigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, seine allmähliche Erweichung beim Erhitzen (das Glas besitzt als chemisch nicht einheitliche, vielmehr aus verschiedenen Silikaten in Form einer amorphen Schmelze zusammengesetzte Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt) und endlich sein Bestreben, im erweichten oder halbflüssigen Zustande eine möglichst kleine Oberfläche auszubilden. Die letztgenannte Eigentümlichkeit hat es mit allen Flüssigkeiten gemein (Aeußerung der Oberflächenspannung). Die Verkleine-

rung der Oberfläche (Tropfenbildung usw.) tritt um so langsamer ein, je schwerflüssiger das Glas ist. Daraus leitet sich die Möglichkeit her, durch Regelung der Temperatur das Zusammenfließen der Glasmasse zu verlangsamen oder zu beschleunigen, woraus die Wichtigkeit richtiger Erhitzung als eines die Gestaltung der Masse wesentlich beeinflussenden Faktors leicht einzusehen ist. Eine weitere Eigentümlichkeit des Glases, die zwar beim gewöhnlichen, normalen Glasblasen weniger Bedeutung besitzt, jedoch bei längerem Erhitzen sowie vor allem bei der Verarbeitung alten Glases und solcher Glasgeräte, die längere Zeit mit Wasser oder wässerigen Lösungen in Berührung gestanden haben, in die Erscheinung tritt, ist das Entglasen. Es äußert sich in einem Trübwerden des Glases, verbunden mit auffälliger Vermehrung der Schwerflüssigkeit, und beruht auf einem Kristallisationsprozeß, der den Glasfluß in einen dicklichen Brei von Kristallen und noch flüssigem Rückstand verwandelt. Diese Kristallisation erfolgt mit der Zeit von selbst, um so rascher, je höher die Temperatur ist (in gewissen Grenzen) und wird durch Alkaliverlust des Glases (Extraktion mit Wasser usw.) begünstigt.

Das Rohmaterial des Glasbläsers sind Glasröhren und Glasstäbe, für die gewöhnlichen Zwecke aus leicht erweichendem Natronglas bestehend. Nur in besonderen Fällen wird schwerflüssiges Material benutzt, so zu Verbrennungsröhren, Einschmelzröhren usw. Daß dann heißere Flammen anzuwenden sind, ist selbstverständlich. Beimischung von etwas Sauerstoff zu Gasgebläseluft leistet vortreffliche Dienste. Auch die Stichflamme der Petroleumgebläse nach Barthel ist sehr geeignet. In den meisten Fällen kommt man aber auch hier mit einem gut wirkenden, gewöhnlichen Glasgebläse aus. Nach dem gegenseitigen Verhältnis von Lumen und Wandstärke der Röhren unterscheidet man die gewöhnlichen Biegeröhren, ferner Stengelröhren mit relativ sehr dünner und Kapillarröhren mit relativ sehr dicker Wandung. Sehr weite Biegeröhren heißen wohl auch Wasserstandsröhren, sehr weite Stengelröhren Zylinderröhren.

Das Abtrennen (Schneiden und Sprengen) von Glas geht gewöhnlich jedem Glasblasen voraus. Man sucht ein nach Weite und Wandstärke geeignetes Material aus und trennt dann Stücke der gewünschten Länge ab. Nicht zu dicke Biegeröhren und Kapillarröhren, deren beider Wandung mechanisch genügend widerstandsfähig ist, kann man durch Schneiden (Anritzen und Abbrechen) zerteilen. Mit einer scharfen Dreikantfeile oder einem „Glasmesser", einem dreikantigen oder flachen, zweiseitig zugeschärften, recht harten Stahl, ritzt man das Glas an der gewünschten Stelle, indem man einen Strich, nötigenfalls wiederholt und verlängert, unter angemessenem Drucke führt, während die Röhre auf einer glatten Unterlage liegt. Sägende Bewegungen sind zu verwerfen, weil sie Feilen und Messer verderben und die beabsichtigte Spaltung des Glases (Erzeugung feiner Haarrisse) doch nicht mit Sicherheit bewirken. Nach dem Anritzen wird das Glas durch Abbrechen geteilt. Man faßt die Röhre mit beiden Händen so, daß die beiden Daumen dicht aneinander dem Riß symmetrisch gegenüberliegen[1]), und zieht unter gelindem Biegen (als ob man den Spalt verbreitern wollte) die Röhrenenden auseinander. Die ziehende Wirkung soll überwiegen.

Gewöhnlich erfolgt dann eine glatte Trennung, nur bei ungeschickter Handhabung ein Splittern. Gelingt die Trennung nicht sogleich, so verlängert und vertieft man den Spalt durch erneutes Ritzen. Anfänger tun erfahrungsgemäß gut, sich bei ihren Uebungen im Glastrennen die Finger mit einem Handtuche zu umwickeln (ehe eine Verletzung eingetreten ist!). Auch der Geübtere tut dies, wenn kurze Stückchen an einem Ende von Glasröhren abzutrennen sind, weil dann ausnahmsweise mehr gebogen als gezogen werden muß.

Gelingt das Abbrechen oder Zerschneiden nicht, verträgt das Glas keine so starke mechanische Beanspruchung (dünne Wandung), oder handelt es sich um Zerteilung umfangreicherer Gegenstände (Abtrennung des Bodens einer Flasche usw.), so geht man zum Absprengen über. Darunter versteht man das Verlängern, Erweitern und Fortführen von Rissen, die man durch Ritzen und Spalten erzeugt hat, durch zweckmäßige lokale Erhitzung. Das einfachste Mittel dafür ist ein kleines, leuchtendes Gasflämmchen, das man aus einer spitz ausgezogenen Glasröhre oder einer Metalldüse (Lötrohr) etwa $^1/_2$—1 cm lang herausbrennen läßt (sehr praktisch sind dafür die Mikrobrenner mit leuchtender Spitzflamme, auf Stativ, eigentlich zum Erhitzen von Uhrgläsern usw. bestimmt). Man erhitzt das Glas nach dem Anritzen vor dem Riß an denjenigen Stellen, die der gewünschte Sprung durchsetzen soll. Zweckmäßig zeichnet man dem Sprung durch rasches, einmaliges oder wiederholtes Bestreichen mit der Flamme gewissermaßen seinen Weg vor und kehrt dann an das eine Ende des Risses zurück, das man nun stärker erhitzt; gewöhnlich springt dann das Glas tadellos. Läuft der Sprung nicht gleich ringsherum, so zieht man ihn durch Vorauslaufen mit der Flamme nach. Man kann ihn, wenn nicht

---

[1]) Andere Autoren raten, die Daumen zu beiden Seiten des Risses, also auf der geritzten Seite, anzulegen. Der Verfasser bevorzugt die oben angegebene Methode.

ganz unregelmäßige Spannungen im Glase herrschen, in beliebiger Richtung weiterziehen, auch schlechte Sprünge weiterhin an der Röhre in regelmäßiger Führung herumleiten usw. Treffen sich die Sprungenden nicht genau, so muß man an der betreffenden Stelle durch Anfeilen und Klopfen oder Brechen die Trennung zu beenden suchen. Erhitzen pflegt nicht die gewünschte Wirkung zu haben. Zur Verbesserung der Ränder abgeschnittener oder abgesprengter Röhrenenden kann man etwa vorstehende Spitzen und Grate abfeilen oder abschleifen, auch nach Führung eines Feilstriches über ihre Basis durch „Abkröseln“ zu beseitigen suchen (vorsichtiges Abbrechen mit einer Zange, einem eingeschnittenen Schlüsselbart; nach innen brechen!). Glatte, scharfkantige Ränder werden vor dem Gebrauche (natürlich außer, wenn an dieser Stelle eine Weiterverarbeitung erfolgen soll) stets gerundet, indem man sie nach vorsichtigem Erwärmen (Drehen und Hin- und Herbewegen erst über, dann in der Flamme) unter Drehen in der entleuchteten Bunsenflamme oder vor dem Gebläse leicht anschmelzen läßt. In eiligen Fällen, wenn man auf das Abkühlen nicht warten will, kann man auch durch Abfeilen runden. An scharfen Rändern zerschneidet man leicht Gummischläuche, Stopfen und Finger. Statt des Sprengflämmchens werden auch Sprengkohlen, präparierte, von selbst weiterglimmende Kohlenstäbe, auch glühende Drähte oder Glastropfen verwendet.

Sehr gut gekühlte und darum schwer springende, weitere Röhren versieht man wohl auch mit dicht nebeneinander liegenden, aufgebundenen „Manschetten“ aus nassem Filtrierpapier, erzeugt in dem engen Zwischenraum einen Riß und erhitzt mit einer spitzen Gebläseflamme. In ganz verzweifelten Fällen kann man sich so helfen, daß man zunächst erhitzt, dann durch Aufbringen eines Wassertropfens das Glas sprengt und einen der entstandenen Sprünge mit den Spitzflämmchen in gewünschter Richtung weiterführt.

Das Sprengen beruht auf der Erzeugung von Spannungen im Glase durch das rasche Erhitzen oder Abkühlen, die dann beim Entstehen des Sprunges ausgelöst werden. Will man darum das Springen von Glas vermeiden, so muß man das Erhitzen ebenso wie das Abkühlen von Glas langsam und gleichmäßig erfolgen lassen; das ist um so nötiger, je dickwandiger das Glas ist. Beim Vorwärmen wie beim Kühlen des Glases ist Ueberziehen mit Ruß in der leuchtenden Flamme einer gleichmäßigen Temperaturänderung günstig. Das Kühlen geschieht durch Bewegen, insbesondere Drehen des vorher stark erhitzt gewesenen Glases in einer leuchtenden Gasflamme. Die eintretende Berußung dient hier gleichzeitig zur Erkennung einer ausreichenden Vorkühlung, ohne die man das Glas nicht zur weiteren Abkühlung weglegen sollte.

Zum Biegen von Biege- und Kapillarröhren (und Stäben) benutzt man am besten eine breite, leuchtende oder nur schwach entleuchtete Flamme (Schnittbrenner). Die Berufsglasbläser biegen allerdings vorzugsweise mit Hilfe der Gebläseflamme. Man dreht die Röhre in der Flamme dauernd um ihre Längsachse, nimmt sie, wenn Erweichung eingetreten ist, aus der Flamme und führt die Biegung aus. Auf die gleiche Weise kann man Biegungen wieder beseitigen oder auch weitertreiben und verbessern. Das Lumen der Röhren soll sich beim Biegen nicht ändern. Weitere Röhren lassen sich nicht in derselben Weise biegen, da sie dabei stets zusammenfallen, erfordern daher gleichzeitiges Aufblasen oder Füllen mit trockenem Sand u. dgl. Der Anfänger wird sich mit der Ausführung solcher Biegungen am besten gar nicht befassen.

Das Ausziehen von Röhren zu einer Spitze ist sehr einfach, wenn es auf Gleichmäßigkeit, ganz allmähliche Verjüngung und auf die Wandstärke des ausgezogenen Teils nicht weiter ankommt. Man erhitzt dann die Röhre unter Drehen in der Spitze einer Bunsenflamme oder im Gebläse bis zur Erweichung und zieht unter gleichzeitigem Drehen die beiden Teile auseinander. Es entsteht dann ein dünner, kapillarer Faden, den man an geeigneter Stelle abschneidet. Die Schnittränder werden vorsichtig rundgeschmolzen. Auf diese Weise kann man leicht dünnwandige Kapillaren herstellen, wie sie z. B. beim Sieden, insbesondere beim Destillieren unter Minderdruck, zur Vermeidung der Ueberhitzung gebraucht werden. Je dünnflüssiger das Glas beim Ausziehen ist, desto feiner wird die Kapillare und desto unvermittelter setzt sie am Rohre an. Wünscht man allmähliche Uebergänge, so läßt man wieder etwas schwerflüssiger werden, und zieht erst dann aus. Zur Herstellung dickwandiger Kapillaren muß man die Röhre stärker zusammenfallen lassen. Das geschieht durch stärkeres Erhitzen und fleißiges, gleichmäßiges Drehen um die Längsachse. Handelt es sich um längere Kapillaren, so muß man durch Stauchung Glas sammeln oder mehrere benachbarte Stellen zusammenfallen lassen und die Verdickungen durch Stauchung und gemeinsame Erhitzung mit angemessenem Aufblasen vereinigen, worauf das Ausziehen folgt. Immer ist regelmäßiges Drehen eine große Hauptsache für die Erzielung gleichmäßiger Wandstärken, schon beim Zusammenfallenlassen (Verengen) der Röhren. Der Anfänger begeht dabei gewöhnlich den Fehler, mit beiden Händen verschieden rasch und überhaupt zu rasch zu drehen, wodurch Verzerrungen oder Dril-

lungen um die Längsachse entstehen. Das Drehen soll auch ein fortlaufendes sein, also nicht nur ein Stück hin und dann wieder zurück.

Das Ausziehen ist auch ein einfaches Mittel, Röhren einseitig zu verschließen. Zum Ausziehen von Röhren dicht am Ende schmilzt man als Handhabe an das Ende ein Stück Glasrohr, Glasstab usw. an, worauf das Ausziehen wie sonst geschehen kann. Man kann die Kapillare dann nahe dem Röhrenende einfach abschmelzen, wobei sie zusammenfällt. Das Springen des entstehenden Glaströpfchens beim Abkühlen ist nicht zu befürchten, wenn man es nicht unnötig groß werden läßt. Dagegen neigen die dickeren Glasmassen, die sich beim Erhitzen eines nicht ausgezogenen Röhrenendes bis zum Zuschmelzen (unter Drehen) bilden, sehr zum Springen. Hier ist ein Aufblasen am Platze. Dieses Aufblasen wird durch mäßiges Hineinblasen in das Rohr bewirkt. Die erweichte Glasmasse gibt nach und läßt sich bei gleichmäßigem Drehen und Blasen in verschiedener Weise, halbkugelig, kugelig usw. formen.

Auf alle die Gebilde, die durch dieses Glasblasen im engeren Sinne und durch mancherlei Nachbehandlung hervorgebracht werden können, hier einzugehen, verbietet sich mit Rücksicht auf den Raum, der eine Anleitung, nach der der Nichteingeweihte arbeiten könnte, keinesfalls zu geben gestattet. Es kann nur nochmals auf die oben empfohlenen Bücher hingewiesen werden.

Nur einige erklärende Erläuterungen und Winke sollen hier noch Platz finden. Wichtig bei der Glasverarbeitung ist die Tatsache, daß dünne Glasmassen sich rascher abkühlen, also rascher zähflüssig und starr werden, als dicke. Will man also z. B. vornehmlich dicke Stellen aufblasen, ausziehen, biegen usw., so läßt man erst etwas erkalten, bevor man die Formänderung vornimmt. Andernfalls werden von der letzteren gerade die dünnen Stellen besonders betroffen, was bei unvorsichtigem Blasen leicht zur Durchlöcherung führt. Gute Dienste leistet beim Glasblasen, insbesondere bei der Handhabung größerer, komplizierter, unhandlicher Apparate ein Gummischlauch, den man an geeigneter Stelle an das Hohlglasgerät anschließt. Man kann dann in Ruhe während des Erhitzens in der Flamme das Glas einziehen, aufblasen, durch Hin- und Hersaugen vermischen, während man es sonst leicht verzerrt oder den günstigen Augenblick versäumt, indem man es zum Aufblasen an den Mund führt. Glasbläser von Beruf verschmähen dieses Hilfsmittel als „Eselbrücke"; doch ist das kein Grund, ein sonst zweckmäßiges Verfahren zu verwerfen. Ferner halte man beim Zusammensetzen von Geräteteilen stets ein Stück Glasfaden (ausgezogenen Glasstab oder ganz zusammengefallenes und dann ausgezogenes Rohr, also keine Kapillare) bereit, um etwa entstehende Löcher und Lücken sogleich mit einem Tropfen Glas verschließen zu können; man kann dadurch manche Arbeit, die man sonst verloren geben würde, noch retten. Hauptteil und Flicken müssen natürlich von der gleichen Glasart sein. Springt ein Rohr beim Anwärmen, so ist es noch keineswegs verloren, sondern läßt sich durch Erweichen in der Flamme unter Zusammendrücken und Aufblasen vielfach wieder heilen.

Man benutze endlich grundsätzlich niemals Glas von ehrwürdigem Alter oder von fragwürdiger Herkunft, nur weil man es „gerade zur Hand hat". Tadelloses, frisches Material, alle Teile möglichst von einer Hütte und von einer Lieferung, ist eine wesentliche Vorbedingung für das Gelingen der Glasblasearbeit.

Aehnlich wie Glas läßt sich auch Quarzglas verarbeiten. Es zeichnet sich durch außerordentliche Unempfindlichkeit gegen schroffsten Temperaturwechsel aus. Durch Sprengen läßt es sich infolgedessen nicht zerteilen, nur durch Schneiden. Man benutzt wegen seiner Härte Dreikantfeilen aus Carborundum (Martin Wallach Nachf., Cassel). Zum Erhitzen ist nur ein Knallgas- oder Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse brauchbar. So dünnflüssig wie Glas kann man Quarz nicht machen, da er bei der dazu erforderlichen Temperatur bereits lebhaft verdampft.

Literatur. **Arendt-Doermer**, *Technik der Experimentalchemie, Hamburg und Leipzig 1910.* — **Bender-Erdmann**, *Chemische Präparatenkunde, 2 Bde., Stuttgart 1892 und 1894.* — **Lassar-Cohn**, *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, Hamburg und Leipzig 1906.* — **Ost**, *Lehrbuch der chemischen Technologie, Hannover 1911.* — **Ostwald**, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, Leipzig 1910.* — **Ostwald-Luther-Drucker**, *Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1910.* — **Treadwell**, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 2 Bde., Leipzig und Wien 1911.* — **Weyl**, *Die Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1909.*

A. Thiel.

Chemische Einheiten.

1. Stoffmenge. 2. Zeit. 3. Druck. 4. Volum. 5. Konzentration. 6. Thermische Größen. 7. Elektrische Größen. 8. Energiearten. 9. Aequivalenz der Energiemengen.

1. Stoffmenge. Die Einheit der Menge ist das Gramm oder, was für den Vergleich verschiedener Stoffe bezw. Vorgänge untereinander das Zweckmäßigere ist, das Mol (Grammmolekel) = Molargewicht in Grammen (vgl. den Artikel „Molekularlehre").

2. Zeit. Die Geschwindigkeiten, mit denen die chemischen Vorgänge erfolgen, sind außerordentlich verschieden. Man benutzt daher mehrere Zeiteinheiten, die aber nicht in runden Dezimalverhältnissen zueinander stehen. Die Norm ist die Sekunde, gleich $^1/_{86400}$ des mittleren Sonnentages (vgl. den Artikel „Zeitmessung"). Sie wird beson-

ders dann benutzt, wenn es sich um solche Gebiete handelt, auf die das absolute Maßsystem angewendet zu werden pflegt, z. B. innere Reibung, elektrische Leitfähigkeit. Der Grund liegt darin, daß diese Messungen gewöhnlich nur relativ ausgeführt werden und man dann auf bereits vorhandene im absoluten System ausgedrückte Bezugswerte reduziert. Für viele andere Angaben ist die Sekunde eine unbequem kleine Einheit. Besonders in der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik") ist darum die Minute üblich, also die sechzigfache Größe. Sehr langsame Reaktionen pflegt man auch in Stunden (1 Stunde = 3600 Sekunden) oder in Tagen (1 Tag = 86 400 Sekunden) zu messen. So ist es gebräuchlich den Koeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit in Tagen zu messen (vgl. den Artikel „Osmotische Theorie").

Auch Größen, die keine Geschwindigkeiten sind, können Zeitangaben enthalten. So ist die Einheit der elektrischen Strommenge (vgl. den Artikel „Elektrochemie") 1 Coulomb = 1 Ampèresekunde; praktisch in der Technik üblich ist aber die Ampèrestunde = 3600 Coulomb. Die elektrische Energie hat als absolute Einheit das Joule = 1 Wattsekunde; technisch üblich ist als kleinste Einheit der elektrischen Energie die Wattstunde = 3600 Joule, ferner die Hekto- und Kilowattstunde (= 360 000 resp. 3 600 000 Joule).

Die Reduktion von einer dieser Zeiteinheiten auf die andere kann gewöhnlich durch einfache Division oder Multiplikation erfolgen. Dies ist immer der Fall bei einfachen Geschwindigkeiten, weil bei diesen definitionsgemäß die Zeit nur in der ersten Potenz als Faktor auftreten kann. Wenn aber Beschleunigungs- oder Verzögerungserscheinungen vorliegen, die Geschwindigkeit also selbst mit der Zeit veränderlich ist, so muß der Reduktionsfaktor natürlich an jeder Stelle auf dieselbe Potenz erhoben werden, welche die zu reduzierende Zeit in der Formel hat (vgl. auch den Artikel „Zeitmessung").

3. Druck. Der Druck ist der Intensitätsfaktor der Volumenergie, seine Dimension demnach die einer Energie dividiert durch ein Volum. Im absoluten Maßsystem (Zentimeter, Gramm, Sekunde, vgl. den Artikel „Physikalische Größen") hat er die Dimension $\frac{\text{Länge} \times \text{Masse,}}{\text{Zeit}^2}$ — also cm.g.sec^{-2}. Die gebräuchlichste Definition ist: Kraft pro Flächeneinheit. Nach dem C.G.S.-System wäre also die Einheit des Druckes 1 Dyne pro Quadratzentimeter. Diese Einheit, rund gleich der Wirkung des Gewichts von 1 Milligramm auf 1 Quadratzentimeter, ist für fast alle praktisch vorkommenden Fälle viel zu klein. Man benutzt meist die Einheit von 1 Atmosphäre und setzt diese gleich der Wirkung einer Quecksilbersäule von 0° und 760 mm Höhe und 1 qcm Querschnitt auf ihre Grundfläche. Das Gewicht dieser Masse beträgt unter 45° Breite 1,033 kg. Da also eine Atmosphäre nahe gleich 1 kg pro qcm ist, so werden diese beiden Einheiten in der Praxis, wenn es auf einige Prozent nicht ankommt, oft als gleich behandelt. Man findet namentlich bei Manometern vielfach Graduierung nach Atmosphären, während sie eigentlich nach kg/qcm eingeteilt sind, und umgekehrt. Bei wissenschaftlichen Angaben sollte auf den Unterschied geachtet werden.

Die Druckmessungen in wissenschaftlichen Untersuchungen werden heute meist noch in Atmosphären angegeben, üblich ist bei kleinen Drucken auch die Angabe in mm Quecksilberhöhe (die Fläche braucht in diesem Falle nicht angegeben zu werden, weil ja die Kraft pro Flächeneinheit durch die Säulenhöhe bestimmt ist) oder, wenn eine andere Manometerflüssigkeit angewendet wird, in mm Höhe dieses Stoffs. mm Quecksilberhöhe werden in Atmosphären umgerechnet durch Division durch 760, eventuell unter Berücksichtigung der Temperatur, wenn diese nicht gleich 0° ist. Z. B. entspricht eine Säule von 23,20 mm Quecksilber bei 18°, da der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers 0,00018 beträgt (vgl. die Artikel „Thermometrie" und „Wärmeausdehnung") 23,20.(1—0,00018.18) = 23,13 mm Quecksilber von 0° oder 0,03043 Atmosphären. Flüssigkeiten anderer Dichte reduziert man auf Quecksilberhöhe durch Multiplikation mit dem Verhältnis der spezifischen Gewichte. Z. B. entsprechen 53,8 mm einer Oelsäule vom spezifischen Gewichte 0,900 einer Quecksilbersäule von $53{,}8 . \frac{0{,}900}{13{,}59} = 3{,}56$ mm bei 0°.

In neuester Zeit beginnt man die absolute Druckeinheit häufiger zu benutzen, statt aber Dyne/qcm (jetzt 1 Bar genannt), wird der millionfache Wert, das Megabar = 10^6 Bar, als Einheit gewählt. Dies ist, da eine Dyne nahezu das Gewicht von 0,001 g repräsentiert (s. oben), fast gleich 1 kg/qcm. Genau ist 1 Megabar gleich 1,0198 kg/qcm oder gleich 0,98703 Atmosphären.

Reduzierter Druck ist das Verhältnis eines Druckes zu einem anderen, natürlich in derselben Einheit gemessenen; im besonderen das Verhältnis eines Gasdruckes zum kritischen Druck des gleichen Stoffes (vgl. die Artikel „Druck" und „Aggregatzustände").

4. Volum. Die offizielle Einheit des Vo-

lums, das Kubikzentimeter, ist auch bei chemischen Zahlenangaben gebräuchlich. Bekanntlich bestehen zwei Definitionen. Die eine, eigentlich strenge, leitet die Volumeinheit von der Längeneinheit des absoluten Maßsystems, dem Zentimeter (vgl. die Artikel „Physikalische Größen“ und „Längenmessung“) als Inhalt eines Würfels von 1 cm Kantenlänge ab. Die andere geht von der absoluten Einheit des Gewichts aus und definiert die Volumeinheit als das Volum von 1 Gramm (vgl. den Artikel „Raummessung“) reinen Wassers von 4° (unter Atmosphärendruck). Beide sind nur sehr wenig verschieden, und zwar ist nach den neuesten Vergleichsbestimmungen das Volum von 1 g Wasser gleich 1,00003 absoluten Kubikzentimetern. Die meisten praktischen Angaben sind auf die Wassereinheit bezogen, weil man die Gefäßvolumina durch Auswägen mit Wasser (eventuell Quecksilber) zu ermitteln pflegt, doch kommt, wie man sieht, der Unterschied meist nicht in Betracht.

Abgeleitet von dieser Norm sind ihr tausendfacher Wert, das Kubikdezimeter, der millionfache, das Kubikmeter, und der tausendste Teil, das Kubikmillimeter. Der tausendfache Wert der Wassereinheit heißt Liter.

Die ältere Volumeinheit, die aber aus der Chemie noch nicht verschwunden ist, war das Mohrsche Liter, das Volum von 1 kg reinen Wassers von 15° (gewogen in Luft mit Messinggewichten).

Wird ein Volum durch Auswägen mit einer anderen Flüssigkeit als Wasser bestimmt, so ergibt sich der Wert in Wassereinheiten durch Division des erhaltenen Gewichts durch das spezifische Gewicht dieses anderen Stoffes.

In speziellen Fällen werden andere, abgeleitete Maße benutzt. Bei Gasen ist es oft zweckmäßig, ihr Volum nicht in Kubikzentimetern anzugeben, sondern als Volumeinheit die Anzahl Kubikzentimeter zu wählen, in denen ein Mol (vgl. den Artikel „Molekularlehre“) eines idealen Gases entweder bei jeweiligem Druck und jeweiliger Temperatur, oder unter „Normalbedingungen“, d. h. bei 0° unter 760 mm Quecksilberdruck, enthalten sein würde. Diese Einheit, das Molarvolumen eines idealen Gases, beträgt bei Normalbedingungen 22412 ccm (vgl. die Artikel „Gase“ und „Molekularlehre“); bezieht man es auf vorliegende Werte von Druck und Temperatur und mißt ein vorliegendes Gasvolumen in dieser Einheit, so gibt die Verhältniszahl an, wieviel Mol des Gases vorhanden sind (mit mehr oder weniger großen Abweichungen, falls das Gas selbst nicht ideales Verhalten zeigt (vgl. den Artikel „Gase“).

Reduzierte Volumina sind absolute Volumina, bezogen auf einen willkürlich gewählten Normalwert (auch die eben definierte Verhältniszahl ist ein reduziertes Volumen). Besonders bezeichnet man als reduziertes Volumen eines Stoffes das Verhältnis eines Volums unter bestimmten Bedingungen zu dem kritischen Volum (vgl. den Artikel „Aggregatzustände“) derselben Stoffmenge oder auch, jedoch selten, zu deren Volum beim absoluten Nullpunkte (vgl. den Artikel „Thermometrie“). Reduzierte Volumina sind also unbenannte Zahlen (vgl. auch den Artikel „Raummessung“).

5. Konzentration. Die Konzentration, das Maß der chemischen Wirksamkeit, darum in wissenschaftlichen Angaben bisweilen auch als „aktive Masse“ bezeichnet, wird auf sehr verschiedene Weise ausgedrückt. Allgemein gesprochen ist sie definiert als eine Stoffmenge, die auf eine andere Größe bezogen wird. Zunächst hat man zu unterscheiden, ob die Stoffmenge in Gewichtseinheiten oder in Molen resp. Aequivalenten (vgl. die Artikel „Molekularlehre“ und „Aequivalent“) gemessen wird, sodann, ob sie auf ein Volum bezogen wird (räumliche Konzentration) oder auf eine andere Stoffmenge (numerische und relative oder prozentische Konzentration). Wenn m Gramm eines Stoffes, dessen Molargewicht gleich M ist, den Raum v ccm erfüllen, so heißt $\frac{m}{v}$ die räumliche Gewichtskonzentration des Stoffes, $\frac{m}{M.v}$ die räumliche Molarkonzentration, da $\frac{m}{M} = n$ die Anzahl Mol des Stoffes in m Gramm ausdrückt. Natürlich kann m auch in Kilo- oder Milligramm gemessen werden, ebenso v in Litern. Das Volum v kann das Eigenvolum des Stoffes unter gegebenen Umständen sein, dann ist $\frac{m}{v}$ gleich dem spezifischen Gewichte. Es kann aber der Stoff auch in einem anderen, dem Lösungsmittel, gelöst sein, dann ist die räumliche Konzentration $\frac{m}{v}$ ausgedrückt durch die Gewichtsmenge m resp. die Anzahl Mol n im Volumen v der Lösung. Bei verdünnten Lösungen pflegt man auch statt des Volums der entstandenen Lösung das Volum des reinen Lösungsmittels zu setzen, auch dies gibt eine räumliche Konzentration c′, die aber der ersten c nur dann gleich ist, wenn das Volum v der Lösung dem Volum v′ gleich ist, das von dem Lösungsmittel in reinem Zustande eingenommen wurde. Ist das nicht der Fall, so besteht zwischen diesen beiden Konzentrationen die

Beziehung $c : c' = v' : v$. v kann von v′ verschieden sein, weil das Volum v″, das die gelöste Stoffmenge für sich allein einnehmen würde, und das bei verdünnten Lösungen klein gegen v′ ist, mit in Betracht kommt, oder auch, weil bei der Bildung der Lösung ein Volumeffekt auftritt. Wenn $v = v' + v''$, so sagt man, die Lösung erfolgt ohne Volumänderung; ist dagegen $v \lesseqgtr v' + v''$, so nennt man die Differenz $\delta = v - (v' + v'')$ Kontraktion, wenn $v < v' + v''$, Dilatation, wenn $v > v' + v''$, und unterscheidet absolute Kontraktion (resp. Dilatation) δ und relative $\frac{\delta}{v' + v''}$ (oder auch $\frac{\delta}{v}$). Diese Beziehungen sind bei eventuellen Umrechnungen zu benutzen. Im besonderen kommen sie in Betracht, wenn die Menge des reinen Stoffes nicht in Gewichtsmengen, sondern in Volumeinheiten angegeben wird. Das Volum eines reinen Stoffes ist ja bei gegebener Temperatur (resp. gegebenem Druck) ein eindeutiger Ausdruck für seine Menge, sofern das spezifische Gewicht, das Gewicht der Volumeinheit, bekannt ist. Wird aber nun die Menge des Stoffes in der Lösung nach Volumgrößen angegeben, so ist dies nur dann eine eindeutige Angabe, wenn bei der Lösung Kontraktion resp. Dilatation nicht auftritt (s. unten).

Solche Angaben werden gewöhnlich in relativem, numerischem oder prozentischem Maße gemacht. Wenn die Gewichtsmenge m des Stoffes A mit der Menge b des Stoffes B zu einer Lösung vereinigt wird, so heißt $\frac{m}{b}$ die relative Gewichtskonzentration von A in B, $\frac{m}{b+m}$ die von A in der Lösung. Setzt man b oder m+b gleich 1, so heißen diese beiden Brüche die Gewichtsbrüche von m, setzt man b oder m+b gleich 100, so heißen sie die Gewichtsprozente von m. Ist M das Molargewicht von A, M′ das von B, also $\frac{m}{M} = n$ die Anzahl Mol von A, $\frac{b}{M'} = n'$ die von B, so heißt $\frac{n}{n' + n}$ der Molenbruch von A (und $\frac{n'}{n' + n}$ der von B) in der Lösung. Die Summe der Molenbrüche ist gleich 1; setzt man sie dagegen gleich 100, so heißen die beiden Größen die Molarprozente von A und B.[1]) Bei verdünnten Lösungen ist n klein gegen n′ (resp. m klein gegen b) und kann dann neben diesem vernachlässigt werden, so daß $\frac{n}{n' + n} = \frac{n}{n'}$. Gewichtsbrüche, Gewichtsprozente, Molenbrüche und Molarprozente bezeichnet man alle als numerische Konzentrationen. Drückt man nun m und b (resp. n und n′) in Volumeinheiten aus, so sind die Brüche, da ja beim Dividieren die Volumdimension wegfällt, auch wieder numerische Konzentrationen; hier aber muß hinzugefügt werden, falls das Gesamtvolum v der entstehenden Lösung von der Summe der beiden Einzelvolumina $v' + v''$ abweicht, ob diese Einzelvolumina auf v oder $v' + v''$ bezogen sind. Denn sowohl $\frac{v'}{v}$ wie $\frac{v'}{v' + v''}$ können als Volumprozente bezeichnet werden. So läßt z. B. die Angabe „Alkohol von 50 Volumprozent" bei einer Lösung von Alkohol in Wasser die Frage offen, ob 50 Volumina Alkohol mit 50 Volumen Wasser vereinigt worden sind, oder zu 50 Volumina Alkohol soviel Wasser gesetzt worden ist, daß das Gesamtvolumen der Lösung gleich 100 ist. Da bei der Mischung in diesem Falle eine nicht unbeträchtliche Kontraktion auftritt, so darf der Unterschied weder theoretisch noch auch nur praktisch vernachlässigt werden. Derartige kurze Angaben setzen also ein Abkommen über eine bestimmte Bedeutung voraus.[2]) Bei gewichtsmäßigen Angaben dagegen entfällt jeder Zweifel.

Die kurze Bezeichnung: Konzentration bedeutet gewöhnlich die Anzahl Mol des Stoffes A pro Liter Lösung, wenigstens in wissenschaftlichen Angaben. Bei solchen bedeutet ferner die Bezeichnung numerische Konzentration oder auch Konzentration in van't Hoff-Raoultscher Zählung die Anzahl Mol von A auf 1000 oder 100 Gramm von B; über die Gründe für dieses etwas absonderlich erscheinende Maß vgl. den Artikel „Lösungen". Im Gegensatz zu diesem nennt man die Anzahl Mol pro Liter oft auch räumliche Konzentration oder Konzentration in Arrheniusscher Zählung (vgl. den Artikel „Lösungen").

Wenn die Anzahl Mole von A pro Liter oder auf 1000 g von B nach einer osmotischen Methode gefunden ist (Gefrierdepression, osmotischer Druck usw., vgl. den Artikel „Lösungen"), so nennt man sie auch osmotische Konzentration. Sie braucht mit der nach der Synthese der Lösung erwarteten oder durch Analyse gefundenen Konzentration, die im Gegensatze zu ihr

---

[1]) Die Bezeichnungen und die Rechenweise bleiben unverändert, wenn es sich um mehr als zwei Stoffe handelt. Der Molenbruch z. B. bei 4 Stoffen ist $\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}$ usf.

[2]) Praktische Angaben über die Konzentration von Lösungen werden vielfach mittels des spezifischen Gewichts gemacht, z. B. nach Grad Beaumé, Tralles usw. Das Ermitteln des spezifischen Gewichts durch das Aräometer (vgl. den Artikel „Dichte") nennt man auch „spindeln",

auch „analytische Konzentration“ genannt wird, nicht übereinzustimmen, wenn das Molargewicht von A in der Lösung nicht dem angenommenen gleich ist. Näheres darüber im Artikel „Molekularlehre“.

Bei Gasen ist die Konzentration, wenn man in Molen pro Liter v mißt und das Gasgrenzgesetz pv=nRT (vgl. den Artikel „Gase“) auf sie anwendet, gleich $\frac{n}{v}$, mithin der Gleichung zufolge auch gleich $\frac{p}{RT}$. Man erhält sie also, indem man den Druck durch das Produkt von Gaskonstante R und jeweiliger Temperatur T dividiert. Bei Gasgemischen erhält man so die Gesamtkonzentration aus dem Totaldrucke, die Partialkonzentrationen aus den Partialdrucken.

6. Thermische Größen. Die Einheit der Temperatur ist der Celsiusgrad, gleich dem hundertsten Teile des Temperaturunterschiedes zwischen gefrierendem und bei 1 Atmosphäre Druck siedendem Wasser. Die um 273,1 vermehrte Celsiustemperatur heißt absolute Temperatur und wird allgemein mit T bezeichnet. Näheres im Artikel „Thermometrie“.

Die zur Erwärmung einer gegebenen Stoffmenge um 1° nötige Wärmemenge heißt die Wärmekapazität dieser Menge. Ist diese gleich 1g, so heißt die Wärmemenge spezifische Wärme, dagegen Molarwärme, wenn die Stoffmenge gleich 1 Mol ist. Diese Wärmemengen pro Grad mißt man in Gramm-Kalorien (g-cal) pro Celsiusgrad. Näheres im Artikel „Kalorimetrie“.

7. Elektrische Größen. In der Elektrochemie kommen besonders in Betracht elektromotorische Kraft, Widerstand, Stromstärke, Stromdichte und Elektrizitätsmenge.

Die Elektrizitätsmenge wird elektrostatisch durch die Kraftwirkung auf eine ihr gleiche in bestimmter Entfernung befindliche Menge definiert. Elektromagnetisch wird sie aus der Stromstärke abgeleitet. Chemisch kommt praktisch nur die zweite Definition in Frage. Die Einheit der elektromagnetisch definierten Stromstärke (1 Ampère) wirkt aus der Entfernung 1 auf einen Magnetpol von der Stärke 1 mit der Kraft 1, die Einheit der Elektrizitätsmenge (1 Coulomb) ist die von einem Strome dieser Stärke pro Sekunde durch den Querschnitt eines Leiters transportierte Menge. Wegen der praktischen Schwierigkeit einer Messung der Stromstärke nach dieser Definition wird als Norm die Elektrizitätsmenge gewählt. Da das Gesetz von Faraday (vgl. den Artikel „Elektrochemie“), demzufolge die von der gleichen Elektrizitätsmenge abgeschiedenen Mengen beliebiger Stoffe im Verhältnisse der Aequivalentgewichte stehen, eine bis jetzt ausnahmslose Gültigkeit hat, so begründet man die Definition der Elektrizitätsmenge auf die pro Zeiteinheit abgeschiedene Menge eines hierfür besonders geeigneten, weil gut bestimmbaren Stoffes. Dies ist das metallische Silber. Das Aequivalentgewicht des Silbers (vgl. „Silber“ im Artikel „Lithiumgruppe“) ist gleich 107,88, die ihm entsprechende Elektrizitätsmenge, auf Grund von direkten absoluten Messungen der Stromstärke bestimmt, muß nahe gleich $96{,}54.10^3$ Coulomb sein. Das Verhältnis ergibt $107{,}88 : 96{,}54.10^3 = 1{,}118.10^{-3}$. Demnach ist konventionell und neuerdings auch gesetzlich festgelegt worden, daß die Einheit der Elektrizitätsmenge der Abscheidung (oder Auflösung) von 1,1180 mg Silber durch den Strom entspricht, die Einheit der Stromstärke also der Strom ist, der pro Sekunde diese Silbermenge abscheidet (oder auflöst). Die Menge $96{,}54.10^3$ Coulomb heißt die Aequivalentladung eines Ions und wird gewöhnlich mit F bezeichnet.

Die zweite Fundamentalgröße ist der Widerstand. Seine Einheit ist das internationale Ohm, nach der gesetzlichen Definition gleich dem Widerstande einer Säule aus reinem Quecksilber von 0°, dem mittleren Querschnitt von 1 qmm und der Länge von 1,0630 m. Die früher gebräuchlich gewesene Siemenseinheit ist im Verhältnis 1:1,0630 kleiner. Die Dimension des Widerstandes im absoluten System ist Länge durch Zeit, also eine Geschwindigkeit. Der reziproke Wert des Widerstandes heißt Leitfähigkeit und spielt bei theoretischen elektrochemischen Beziehungen eine wichtige Rolle (vgl. die Artikel „Elektrizitätsleitung“ und „Elektrische Leitfähigkeit“). Vielfach gebräuchlich ist in der Elektrochemie eine wesentlich kleinere Einheit des Widerstandes, der eines Zentimeterwürfels Quecksilber von 0°. Sein Widerstand ist gleich 10^{-4} Siemenseinheiten oder $1{,}0630.10^{-4}$ Ohm. Sein reziproker Wert dient als Einheit bei Angaben der Leitfähigkeit von gelösten Elektrolyten und heißt die spezifische Leitfähigkeit.

Die dritte elektrolytische Fundamentalgröße heißt Potentialfdifferenz, elektromotorische Kraft oder Klemmenspannung. Potential- oder Spannungsdifferenz, auch Spannung, heißt allgemein der Unterschied der Potentiale zweier Stellen eines geschlossenen oder offenen Stromkreises. Elektromotorische Kraft heißt dieselbe Größe, wenn sie zwischen den Polen einer Stromquelle besteht. Klemmenspannung heißt der Spannungsabfall zwischen Eintritts- und Austrittsstelle eines Stroms innerhalb eines Leiters. Dimensionell sind alle diese Größen identisch und zwar gleich dem Quotienten von elek-

trischer Energie und Elektrizitätsmenge. Die Einheit, das **Volt**, ist gesetzlich gleich 1 Ohm × 1 Ampère, also gleich dem Spannungsabfall, der über 1 Ohm bestehen muß, wenn der resultierende Strom 1 Coulomb pro sec. abscheidet. Sie wird also auf das als Definitionsgleichung dienende **Ohmsche** Gesetz (vgl. den Artikel „**Elektrizitätsleitung**") begründet. Praktisch läßt sich die Norm in Gestalt von **Normalelementen** aufbewahren (vgl. den Artikel „**Galvanische Ketten**") und mit größerer Genauigkeit reproduzieren als die Stromstärke. Das gegenwärtig meistbenutzte und zuverlässigste Instrument dieser Art ist das **Weston-Normalelement**, dessen elektromotorische Kraft gleich 1,0183 Volt ist (vgl. den Artikel „**Galvanische Ketten**").

Eine abgeleitete, ebenfalls wichtige Größe ist die **Stromdichte**. Sie ist gleich einer Stromstärke pro Flächeneinheit (einer Elektrode) und wird in Ampère pro Quadratdezimeter oder, wenn sehr groß, pro Quadratzentimeter gemessen. Sie kommt bei elektrolytischen Abscheidungen stark zur Geltung.

8. Energiearten. Die Energiearten, welche in der Chemie eine Rolle spielen, sind mechanische, thermische, elektrische Energie und Licht. Jede von ihnen wird in einer eigenen Einheit gemessen; zur Reduktion der einen auf die andere dienen die Aequivalenzverhältnisse (s. u.).

Von mechanischen Energiearten kommen in Betracht die Raum- oder **Volumenergie** und die **Oberflächenenergie**. Volumenergie ist gleich dem Produkt von einem Druck und einem Volumen, dieses ist der Quantitäts-, jener der Intensitätsfaktor (vgl. den Artikel „**Chemische Energie**"). Ein Druck aber wird in Atmosphären (vgl. oben S. 433), ein Volum (s. oben S. 434) in Litern gemessen; das Produkt beider heißt **Literatmosphäre** und ist die übliche Einheit der Volumenergie. Natürlich bekommt die Einheit einen anderen Zahlenwert, wenn Druck oder Volum in anderen Einheiten gemessen werden.

Die **Oberflächenenergie** wird zerlegt in den Intensitätsfaktor **Oberflächenspannung** und den Quantitätsfaktor **Oberfläche**. Diese Fläche mißt man in qcm, die Spannung dagegen entweder in Dynen pro cm oder Milligrammgewicht pro mm. Das zweite Maß mal 9,81 — der Gravitationskonstanten — ist gleich dem ersten. Die Oberflächenspannung ist also gleich Druck mal Länge, entsprechend die Oberfläche gleich Volum durch Länge. Die Einheit der Oberflächenenergie hat zurzeit noch keinen eigenen Namen; mißt man die Spannung in Dynen/cm, so ist sie gleich 1 Erg.

Die übliche Einheit der **thermischen** Energie ist die Kalorie. Man unterscheidet die kleine oder **Grammkalorie** (g-cal oder cal), die Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 14,5° auf 15,5° erwärmt, und ihren tausendfachen Wert, die große oder **Kilogrammkalorie** (Cal), die 1 kg Wasser ebenso erwärmt. Ferner ist noch gelegentlich die **mittlere** (oder **Bunsensche Kalorie** in Gebrauch, der hundertste Teil der Wärme, die 1 g Wasser von 0° bis 100° erwärmt. Sie ist praktisch nur wenig verschieden von der erstgenannten Grammkalorie (weniger als 1‰). Gebräuchlich war auch für große Wärmemengen die **Ostwaldsche** Kalorie (K) gleich 100 mittleren Kalorien. Es ist zu empfehlen, nur die kleine und die große Kalorie zu verwenden (über die Messung nach Joule s. unter 9.)

Die Einheit der **elektrischen** Energie heißt **Joule**, **Voltcoulomb** oder **Wattsekunde**. 1 Joule ist gleich 1 Volt mal 1 Coulomb oder 1 Volt mal 1 Ampère mal 1 Sekunde.

9. Aequivalenz der Energiemengen. Um verschiedene Energiearten in derselben Einheit ausdrücken zu können, muß man ihre Aequivalenzverhältnisse kennen. So muß man wissen, wieviel Kalorien gleich einem Joule (j) sind, wenn man, was neuerdings vorgeschlagen worden ist, die Wärme in Joule (resp. dem 1000 fachen: Kilojoule, kj) ausdrücken will. Diesen Quotienten nennt man das Aequivalenzverhältnis von Wärme und elektrischer Energie; es ist eine dem „**mechanischen Wärmeäquivalent**", das das Verhältnis zwischen mechanischer Energie und Wärme angibt, völlig analoge Größe. In der folgenden Tabelle sind für einige Energiemaße diese Verhältnisse angegeben, derart, daß die in einer Horizontalen stehenden Größen einander gleich sind.

cal	g Gewicht × cm	Erg = Dyne × cm	Literatmosphäre	Joule = Volt × Coulomb	Wattstunde
1	42,70 .10^{3}	41,88 .10^{6}	41,33.10^{-3}	41,86 .10^{-1}	11,632.10^{-4}
23,41.10^{-6}	1	98,06 .10	96,77.10^{-8}	98,06 .10^{-6}	27,24 .10^{-9}
85,93.10	36,70 .10^{6}	36,00 .10^{9}	35,53	36,00 .10^{2}	1
23,87.10^{-9}	10,198.10^{-4}	1	98,70.10^{-11}	10^{-7}	27.78 .10^{-12}
24,20	10,332.10^{5}	10,132.10^{8}	1	10,132.10	28,15 .10^{-3}
23.87.10^{-2}	10,198.10^{3}	10^{-7}	98,70.10^{-4}	1	27,78 .10^{-5}

Literatur. *Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. Leipzig 1910. — Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1910.*

K. Drucker.

Chemische Elemente.

1. Historische Entwickelung des Elementbegriffes. 2. Zahl und Namen der Elemente. 3. Verbreitung der Elemente. 4. Technische Verwertung der Elemente. 5. Beziehungen der Elemente untereinander (Verbindungsgewicht, Atomgewicht, Affinität, Valenz). 6. Einteilung der Elemente (periodisches System). 7. Physikalische Eigenschaften der Elemente als periodische Funktionen ihres Atomgewichtes. 8. Uebersicht über die 9 Gruppen des periodischen Systems (chemisches Verhalten der Elemente). 9. Allotropie der Elemente. 10. Erhaltung und Transmutation der Elemente (Proutsche Hypothese. Radioaktive Elemente. Metabole. Entwickelung der Materie. Energie der Atome).

1. Historische Entwickelung des Elementbegriffes. Der Begriff des Elementes hat sich im Laufe der Zeiten mehrfach gewandelt. Ueber 2000 Jahre haben die von Empedokles (im 5. Jahrh. v. Chr.) angenommenen und später meist dem Aristoteles zugeschriebenen vier Elemente: Feuer, Wasser, Luft und Erde eine herrschende Rolle gespielt. Sie wurden nicht als die eigentlichen Bestandteile der uns umgebenden Materie, sondern als die Vertreter der vier Haupteigenschaften:

Erde — trocken — Luft

kalt — warm

Wasser — feucht — Feuer

angesehen, von denen jedes Element je zwei in typischer Weise in sich vereinigte. Als Träger der elementaren Eigenschaften galt ein Urstoff, und die Mannigfaltigkeit der uns umgebenden Körperwelt wurde durch die Verschiedenheit der ihm innewohnenden Eigenschaften gedeutet. Da diese veränderlich sind, glaubte man, sie beliebig übertragen und die Stoffe beliebig ineinander verwandeln zu können. Solche Vorstellungen haben die Bemühungen der Alchemisten geleitet, aus unedlen Stoffen Gold und andere Edelmetalle zu gewinnen. Da sie sich wesentlich mit den Metallen beschäftigten, genügten ihnen die 4 Elemente des Aristoteles nicht, sie setzten andere dafür ein, z. B. Quecksilber, Schwefel, Salz und Erde, die aber meist wiederum nicht als Bestandteile der Metalle, sondern als abstrakte Vertreter der metallischen Eigenschaften aufgefaßt wurden. Während daher die theoretischen Vorstellungen über die chemische Zusammensetzung der Körper im Mittelalter kaum Förderung fanden, wurde doch durch die Tätigkeit der Alchemisten unser Wissen von den chemischen Reaktionen wesentlich erweitert, und die Erkenntnis vorbereitet, daß eine Reihe von Stoffen vorhanden sind, die allen Versuchen, sie zu zerlegen oder ineinander überzuführen, hartnäckig widerstehen. Im Jahre 1661 stellte Robert Boyle die heute noch gültige Definition auf, daß die Elemente die nachweisbaren nicht zerlegbaren Bestandteile der Körper seien. Durch Vereinigung der Elemente entstehen chemische Verbindungen, die wiederum in die Elemente zerlegt werden können. Die Elemente sind also nicht Eigenschaften, sondern Stoffe. Trotzdem Boyles Schriften bald bekannt wurden, finden sich die alten aristotelischen Elemente noch in angesehenen chemischen Lehrbüchern des ausgehenden 18. Jahrhunderts. Zur vollen Geltung wurde der von Boyle aufgestellte Begriff des Elementes erst durch Lavoisier gebracht, der ihn als Grundlage für die Einteilung der chemischen Stoffe wählte. Elemente sind nach Lavoisier alle Substanzen, die mit Hilfe der uns bekannten Mittel der chemischen Analyse noch nicht zerlegt werden konnten: „nicht weil wir bestimmt sagen können, daß diese Körper nicht etwa selbst aus zwei oder mehreren Grundstoffen bestehen; sondern weil wir kein Mittel haben, um sie zu zerlegen, verhalten sie sich uns gegenüber als Elemente, und wir dürfen sie erst dann als Verbindungen auffassen, wenn uns Experiment und Beobachtung den Beweis dafür erbracht haben." Diese klare und vorsichtige Definition ist auch heute noch in vollem Umfange gültig.

2. Zahl und Namen der Elemente. Aus der Begriffsbestimmung des chemischen Elementes ergibt sich ohne weiteres, daß die Art und Zahl der als Elemente angesehenen Stoffe nicht festbegrenzt ist, sondern bis zu einem gewissen Grade abhängen muß von dem jeweiligen Stande der Wissenschaft. Je mannigfaltiger und wirksamer die Hilfsmittel des Chemikers geworden sind, um so mehr ist auch die Anzahl der Elemente gewachsen, und es ist kein Zweifel, daß sie in Zukunft auch weiter zunehmen wird. Bei der Entdeckung neuer Elemente hat seit der Mitte des 19. Jahrhunderts insbesondere die Spektralanalyse Führerdienste geleistet, in jüngster Zeit auch die Fähigkeit mancher Stoffe, die umgebende Luft elektrisch leitend zu machen (Radioaktivität). Für die Isolierung der Elemente hat sich neben den alten immer mehr verfeinerten Methoden der analytischen Chemie vor allem der elektrische Strom als nützlich erwiesen; es braucht nur an die Entdeckung der Alkalimetalle durch

Davy (1807) und an die der jüngsten Zeit angehörende Darstellung des metallischen Radiums durch Frau Curie und Debierne erinnert zu werden. Die Zahl der von dem internationalen Komitee der Atomgewichte für das Jahr 1912 anerkannten Elemente beträgt 82. Sie sind in der Tabelle auf Seite 726 des I. Bandes zusammengestellt. Jedem Element ist die in der chemischen Formelsprache übliche Abkürzung hinzugefügt. In vielen Fällen entsprechen die Abkürzungen dem lateinischen Namen z. B.

Ag	Silber,	lateinisch	Argentum
Pb	Blei	,,	Plumbum
Hg	Quecksilber	,,	Hydrargyrum
N	Stickstoff	,,	Nitrogenium
Au	Gold	,,	Aurum.

Für die Anordnung in der Tabelle ist die alphabetische Reihenfolge der Abkürzungen maßgebend.

3. **Verbreitung der Elemente.** Die in der Tabelle aufgezählten Elemente sind in sehr verschiedener Menge auf der Erdoberfläche verteilt. In der Mehrheit sind sie nicht frei, sondern in Form von chemischen Verbindungen vorhanden. Die folgenden Angaben über die Verteilung der Elemente beruhen auf einer Schätzung von Clarke. Danach enthalten:

Tabelle 1.

Es enthalten	Erdrinde %	Ozean %	Atm. %	Gesamt %
Sauerstoff	47,29	85,79	23,00	49,98
Silicium	27,21	—	—	25,30
Aluminium	7,81	—	—	7,26
Eisen	5,46	—	—	5,08
Calcium	3,77	0,05	—	3,51
Magnesium	2,68	0,14	—	2,50
Natrium	2,36	1,14	—	2,28
Kalium	2,40	0,04	—	2,23
Wasserstoff . . .	0,21	10,67	—	0,94
Titan	0,33	—	—	0,30
Kohlenstoff . . .	0,22	—	—	0,21
Chlor	0,01	2,08	—	0,15
Phosphor	0,10	—	—	0,09
Mangan	0,08	—	—	0,07
Schwefel	0,03	0,09	—	0,04
Baryum	0,03	—	—	0,03
Stickstoff.	—	—	77,00	0,02
Chrom	0,01	—	—	0,01
Summa:	100	100	100	100

Man sieht, daß elf Grundstoffe: Sauerstoff, Silicium, Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Wasserstoff, Titan und Kohlenstoff 99% der Erdoberfläche und der Atmosphäre ausmachen, die übrigen zusammen nur 1%. Von den nicht in der Tabelle 1 aufgenommenen Elementen ist weniger als 0,01% vorhanden. Einige von ihnen sind sehr verbreitet, aber überall nur in ganz geringen Mengen (z. B. Thallium und Caesium), andere finden sich an einzelnen Stellen der Erdoberfläche angehäuft. Solche Vorkommen sind für die Gewinnung wertvoller Stoffe von größter Bedeutung. Wären beispielsweise Blei und Kupfer (nach dem Eisen die am meisten verwendeten Metalle) gleichmäßig über die ganze Erdoberfläche verteilt, so würden sie kaum technisch nutzbar sein. Erst durch das massenhafte Auftreten der Kupfer- und Bleierze an verschiedenen Orten der Erde ist die reichliche Gewinnung der Metalle ermöglicht.

Aus der Zusammensetzung der Produkte vulkanischer Eruptionen wissen wir, daß in den tiefen Erdschichten dieselben Elemente vorhanden sind wie an der Oberfläche. Man nimmt an, daß die einzelnen Stoffe sich nach dem spezifischen Gewicht gesondert haben, als die Erdmasse noch flüssig war, und daß das Erdinnere vorwiegend aus den schweren Elementen, in der Hauptsache aus Eisen, besteht. Auch die Himmelskörper sind, wie uns die Spektralanalyse lehrt, aus den auf der Erde vorkommenden Elementen zusammengesetzt; zu dem gleichen Ergebnis hat die chemische Untersuchung der Meteoriten geführt. Doch deutet die Spektralanalyse darauf hin, daß in den Gestirnen auch Elemente vorkommen, die auf der Erde nicht vorhanden oder noch nicht entdeckt sind. Dazu gehörte bis vor kurzem das Helium, dessen Spektrallinien schon von Janssen 1868 im Sonnenspektrum aufgefunden waren, während das Element erst 1895 von Ramsay in gewissen Mineralien entdeckt wurde.

Die Stoffe, mit denen das organische Leben arbeitet, bestehen zum größten Teil aus den vier Elementen: Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Der Kohlenstoff ist so sehr das charakteristische Element für die organischen Stoffe, daß die Chemie der Kohlenstoffverbindungen seit langer Zeit als organische Chemie bezeichnet wird. Neben den vier genannten Grundstoffen sind aber noch andere für das Leben der Pflanzen und Tiere erforderlich, oft freilich nur in geringer Menge. So brauchen die Pflanzen zu ihrem Aufbau Verbindungen des Kaliums und Calciums, des Phosphors und des Siliciums. Die letzten drei Elemente sind auch an dem Aufbau der mannigfaltigen Tierskelette neben Kohlenstoff und Sauerstoff vorwiegend beteiligt. Im Chlorophyll, dem für die Ernährung der Pflanzen höchst wichtigen grünen Farbstoff der Blätter, scheint dem Magnesium eine ähnliche Bedeutung zuzukommen wie

dem Eisen im Blut. Die Eiweißkörper enthalten Schwefel, in der Schilddrüse spielt das Jod, in der Zahnsubstanz das Fluor eine wichtige Rolle. Verbindungen des Chlors und des Natriums sind notwendige Bestandteile unserer Nahrung. In dem Blut gewisser niederer Tiere hat man neuerdings Kupfer und Vanadin als regelmäßige Bestandteile nachgewiesen.

4. Technische Verwertung der Elemente. Je weiter Kultur und Technik fortgeschritten sind, um so größer ist die Zahl der Elemente geworden, die sich der Mensch zunutze gemacht hat. Im folgenden sind die technisch verwerteten Elemente in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt: Aluminium, Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Bor, Brom, Cadmium, Calcium, Cerium, Chlor, Chrom, Eisen, Fluor, Gold, Iridium, Jod, Kalium, Kobalt, Kohlenstoff, Kupfer, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Osmium, Phosphor, Platin, Quecksilber, Radium, Rhodium, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Silber, Silicium, Stickstoff, Strontium, Tantal, Thorium, Titan, Uran, Vanadin, Wasserstoff, Wolfram, Zink, Zinn, Zirkonium. Viele der genannten Elemente werden nur oder doch vorwiegend in Form von Verbindungen verwendet. In den letzten Jahrzehnten hat besonders die Beleuchtungstechnik zahlreiche Stoffe verwertet, die früher fast ausschließlich wissenschaftliches Interesse hatten. Oxyde des Thoriums und Ceriums bewirken die Leuchtkraft des Auer-Glühstrumpfes, Tantal, Wolfram, Osmium und Zirkon dienen zur Herstellung von Metallfadenlampen. Auch bei der Fabrikat on der Spezialstähle werden seltenere Elemente herangezogen: neben dem Chrom und Wolfram das Molybdän und Vanadin. Iridium- und Rhodiumverbindungen liefern wertvolle Porzellanfarben, die beiden Metalle sind für die Herstellung von wissenschaftlichen Apparaten (elektrischen Oefen und Thermoelementen) von großer Bedeutung. Lithium- und Radiumverbindungen finden in der Heilkunde Verwendung.

5. Beziehungen der Elemente untereinander. Verbindungsgewicht, Atomgewicht, Affinität, Valenz. Die Elemente vereinigen sich miteinander zu chemischen Verbindungen. Für jedes Element gibt es eine unveränderliche Zahl, die angibt, in welchem Gewichtsverhältnis das Element in chemische Verbindungen eintritt, und die deshalb Verbindungsgewicht genannt wird. Das von Dalton aufgestellte Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen sagt aus, daß die Gewichtsmengen der Elemente in einer chemischen Verbindung entweder im Verhältnis der Verbindungsgewichte oder ganzer Multipla davon stehen. Der Satz erhält eine anschauliche Deutung in der Atom- und Molekularhypothese. Diese nimmt an, daß die chemischen Stoffe aus sehr kleinen unter sich gleichen diskreten Massenteilchen, den Molekülen, bestehen. Die Moleküle selbst sind aufgebaut aus den kleinsten Teilen der chemischen Elemente, den Atomen. Die Vereinigung der einzelnen Atome wird durch Kräfte bewirkt, über deren Natur wir nichts Sicheres wissen, und die man als chemische Affinitäten bezeichnet. Da die Atome jedes Elementes unter sich gleiches Gewicht haben, so treten die Elemente stets im Verhältnis ihrer Atomgewichte oder ganzer Multipla davon in das Molekül einer chemischen Verbindung, d. h. es gilt das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Die wahren Atomgewichte lassen sich experimentell nicht ermitteln, dagegen können die relativen Atomgewichte auf verschiedenen Wegen bestimmt werden; sie stehen zu den „Verbindungsgewichten" in einfachster Beziehung. Das relative Atomgewicht — meist kurz Atomgewicht genannt — ist die wichtigste Konstante eines chemischen Elementes. Als willkürliche Grundlage für die Atomgewichte hat man aus praktischen Gründen die Zahl 16,000 für den Sauerstoff gewählt; dadurch erhält das Element mit dem kleinsten Atomgewicht, der Wasserstoff, eine Zahl, die etwas größer ist als eins (1,008). — In der Tabelle S. 726 des Bandes I sind die für das Jahr 1912 angenommenen „internationalen" Atomgewichte angegeben. Näheres über den Gegenstand findet man in dem Artikel „Atomlehre".

In der chemischen Formelsprache haben die Zeichen für die Elemente eine über das Wesen der Abkürzung hinausreichende Bedeutung. Sie geben zugleich die relativen Gewichtsmengen an, die miteinander reagieren, und zwar ist für jedes Zeichen das Atomgewicht einzusetzen. Die Gleichung

$$\mathrm{Na} + \mathrm{Cl} = \mathrm{NaCl}$$

bedeutet also, daß 23,00 Teile Natrium mit 35,46 Teilen Chlor zu 58,46 Teilen Natriumchlorid zusammentreten. Aehnlich sagt die Gleichung:

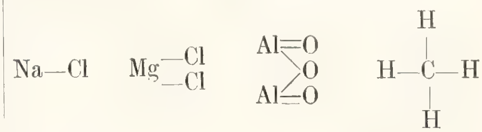
$$\mathrm{Ba} + 2\mathrm{Cl} = \mathrm{BaCl_2}$$

aus, daß 137,37 Teile Baryum mit $2 \times 35{,}46$ Teilen Chlor 208,29 Teile Baryumchlorid bilden.

Die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden, ist sehr verschieden. Allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten lassen sich zurzeit nicht aufstellen, doch sind gewisse Regelmäßigkeiten unverkennbar. Meist ist das Bestreben, chemische Verbindungen zu bilden, bei solchen Elementen am größten, die sich chemisch am wenigsten ähnlich

sind. So haben die Metalle große Affinität zu den Halogenen (Fluor, Chlor, Brom, Jod), ferner zu Sauerstoff und Schwefel. Hier sind polare Gegensätze im Spiel, die sich am deutlichsten in dem elektrischen Verhalten der Elemente äußern. Während nämlich bei der Elektrolyse die Metalle als „positive“ Elemente zur Kathode wandern, gehen die Halogene, Sauerstoff und Schwefel, zur Anode, haben also ausgesprochen negativen Charakter. Doch hat sich der Versuch, sämtliche Elemente in elektronegative und positive einzuteilen, und so eine rein elektrochemische Theorie der Affinität aufzustellen (Berzelius) als unzulänglich erwiesen. Denn auch die ähnlichsten Elemente, z. B. die Metalle, können unter sich chemische Verbindungen eingehen, ja sogar die Atome eines und desselben Elementes treten zu Molekülen zusammen. In zahlreichen chemischen Verbindungen lassen sich ferner die Atome eines Elementes durch die Atome eines polar entgegengesetzten substituieren, z. B. läßt sich in Kohlenwasserstoffen der stark elektropositive Wasserstoff durch das stark elektronegative Chlor ersetzen. Solche Fälle von Substitution sprechen ebenfalls dafür, daß neben den polaren noch anders geartete Kräfte bei der Bindung der Elemente tätig sind. — Ueber die Fähigkeit der Elemente, einander in flüssigem und festem Zustand zu lösen, sind erst in der letzten Zeit umfassende Untersuchungen angestellt worden; danach läßt sich mit grober Annäherung sagen, daß das gegenseitige Lösungsvermögen zweier Elemente um so größer ist, je ähnlicher sie sich in chemischer Beziehung sind.

Die Anzahl der in eine Verbindung eintretenden Atome wird durch die Valenz oder Wertigkeit der Elemente geregelt. In einer chemischen Verbindung können einzelne oder mehrere Atome durch andere Atome vertreten werden; ein Atom Wasserstoff läßt sich durch je ein Atom Chlor, Brom, Jod, Natrium, Kalium, Lithium oder Silber ersetzen, dagegen treten Sauerstoff, Magnesium, Calcium, Baryum für je zwei, Aluminium oder Eisen für je drei Wasserstoffatome ein. Bisher ist kein Fall bekannt, in dem irgend ein Atom weniger als ein Atom Wasserstoff vertritt; deshalb bezeichnet man den Wasserstoff als einwertig und ebenso die Elemente, die einem Atom Wasserstoff gleichwertig oder äquivalent sind. Entsprechend werden die übrigen Elemente zwei- drei-, vierwertig usw. genannt, je nach der Anzahl einwertiger Atome, die sie zu ersetzen imstande sind. Um die verschiedene Wertigkeit zu erklären, nimmt man an, daß die Elementaratome in ganz bestimmten Richtungen chemische Anziehungskräfte besitzen; man stellt sich das Atom gewöhnlich unter dem Bilde eines Punktes vor, der nach verschiedenen Richtungen Strahlen aussendet, deren Anzahl der Wertigkeit des Atoms entspricht. Das einwertige Wasserstoffatom verfügt demnach nur über eine solche Affinitätsrichtung oder Valenz, das vierwertige Kohlenstoffatom aber über deren vier. Die chemische Verbindung zweier Atome kommt dadurch zustande, daß je eine Valenz des einen Atoms je eine Valenz des anderen Atoms absättigt. Solche zwischen zwei Elementen gegenseitig abgesättigte Valenzen pflegt man durch einen Strich zwischen den Elementzeichen darzustellen, z. B.



Während einzelne Elemente, z. B. Natrium, Kalium und Wasserstoff, ihre Wertigkeit stets bewahren, ist die Valenz anderer Elemente veränderlich, je nach den äußeren Bedingungen und nach der Art der Atome oder Moleküle, mit denen sie in Wechselwirkung treten. Das Eisen kann zwei- und dreiwertig auftreten, das Chlor ist in seinen Sauerstoffverbindungen ein-, drei-, fünf- und siebenwertig, während es sich gegen Wasserstoff ausschließlich einwertig verhält. Phosphor bindet bei niederer Temperatur fünf Chloratome, bei höherer aber nur drei. Näheres siehe in den Artikeln „Atomlehre“, „Aequivalent“ und „Valenzlehre“.

6. Einteilung der Elemente. Die Liste der Elemente umfaßt elf Gase (Argon, Neon, Krypton, Xenon, Helium, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Fluor, Niton), zwei Flüssigkeiten (Brom, Quecksilber), alle übrigen Elemente sind unter gewöhnlichen Bedingungen fest. Als Grundlage für die Einteilung der Grundstoffe kann ihr Aggregatzustand nicht dienen, weil er durch Aenderungen von Temperatur und Druck stark beeinflußt wird. Dagegen ist schon sehr früh das Vorhandensein oder Fehlen von metallischen Eigenschaften als charakteristisch angesehen worden. Die weitaus meisten Elemente sind Metalle. Sie haben „metallischen Glanz“, sind dehnbar, undurchsichtig und sind gute Leiter für Elektrizität und Wärme. Zu den Nichtmetallen oder Metalloiden gehören die elf gasförmigen Elemente, ferner das Brom und Jod, der Phosphor, der Schwefel und der Kohlenstoff. An der Grenze zwischen beiden Gruppen stehen: Selen, Tellur, Silicium, Titan und Bor. Unter den Metallen wurden bald die chemisch ähnlichen zu natürlichen Gruppen zusammengefaßt, z. B. die Alkalimetalle:

Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium; die Erdalkalimetalle: Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum; ebenso unter den Metalloiden die Halogene: Chlor, Brom, Jod und Fluor. Aber es fehlte an einem allgemein gültigen Einteilungsprinzip. Frankland, der den Begriff der Valenz 1852 zuerst aufgestellt hatte, versuchte eine Anordnung der Elemente auf Grund ihrer Wertigkeit. Er stellte u. a. Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon als drei- oder fünfwertige Elemente zusammen, in einer anderen Gruppe den vierwertigen Kohlenstoff mit Silicium, Titan und Zirkonium. Als allgemeine Grundlage für die Einteilung erscheint aber die Wertigkeit nicht geeignet, weil sie für zahlreiche Elemente keine konstante Größe ist.

Schon im Jahre 1817 hatte Döbereiner, dem die Chemie eine große Anzahl schöner Entdeckungen verdankt, darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen den Atomgewichten gewisser ähnlicher Elemente ganz bestimmte Regelmäßigkeiten obwalten. Döbereiner zeigte, daß unter drei ähnlichen Elementen häufig eines ein Atomgewicht besitzt, das annähernd gleich dem arithmetischen Mittel aus den Atomgewichten der beiden anderen ist. Solche „Triaden" sind: 1. Lithium, Natrium, Kalium — 2. Calcium, Strontium, Baryum — 3. Schwefel, Selen, Tellur — 4. Chlor, Brom, Jod. In einer anderen Art von Triaden haben die ähnlichen Elemente annähernd das gleiche Atomgewicht, hierher gehören: 1. Eisen, Kobalt, Nickel — 2. Ruthenium, Rhodium, Palladium — 3. Osmium, Iridium, Platin. Döbereiner glaubte, daß sich auf derartige Beziehungen zwischen den Atomgewichten eine Systematik der chemischen Elemente werde gründen lassen. Der Gedanke, die Atomgewichte als Grundlage für die Einteilung der Elemente zu benutzen, ist dann später von Pettenkofer (1851), Dumas (1859), Chancourtois (1862) und Newlands (1864 „Oktaven") weiter entwickelt, mit vollem Erfolg aber erst im Jahre 1869 von Mendelejeff und Lothar Meyer angewendet worden. Beide Forscher kamen unabhängig voneinander zu der Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente, in dem sie sämtliche Elemente nach ansteigenden Atomgewichten ordneten. Dabei zeigte sich, daß die ähnlichen, also zu einer natürlichen Familie gehörenden Grundstoffe, einander in regelmäßigen Perioden folgen. Viele Eigenschaften der Elemente erscheinen daher als periodische Funktionen ihrer Atomgewichte und das in der Tabelle 2 wiedergegebene natürliche System wird deshalb auch als „periodisches System" der Elemente bezeichnet.

(Tabelle 2 s. folgende Seite.)

Die Horizontalreihen der Tabelle enthalten die Elemente nach steigenden Atomgewichten geordnet; an das letzte Glied jeder Horizontalreihe schließt sich stets das erste der folgenden an. Bei dieser Darstellung kommen die ähnlichen Elemente in die senkrechten Kolumnen 0 bis VIII. Die ersten zwei Horizontalreihen oder Perioden enthalten je 8 Elemente, die darauf folgenden 7 oder 11 Elemente. Während die drei ersten Elemente jeder Kolumne einander nahe verwandt sind (z. B. Li, Na, K), kommt bei den weiteren Gliedern die Aehnlichkeit erst bei jedem zweiten Elemente wieder voll zur Geltung (K, Rb, Cs). Die dazwischenliegenden (Cu, Ag, Au) sind den übrigen nur entfernt ähnlich. Deshalb sind in den senkrechten Spalten Untergruppen gebildet. Die achte Kolumne enthält drei Gruppen von je drei engverwandten Elementen (Eisen, Kobalt, Nickel und die 6 Platinmetalle). Der Wasserstoff ist seiner chemischen Sonderstellung entsprechend nicht in das System aufgenommen (vgl. S. 446). Auch die Elemente der „seltenen Erden": Dysprosium, Erbium, Europium, Gadolinium, Lutetium, Neodymium, Prasedymium, Samarium, Terbium, Thulium lassen sich in dem System nicht zwanglos unterbringen. Sie sind alle in ihrem chemischen Verhalten dem Cer und Lanthan verwandt; ihre Atomgewichte liegen zwischen 140 und 174. Hier scheint ähnlich wie in der achten Gruppe an die Stelle eines Elementes (etwa des Cers oder Lanthans) eine ganze Gruppe von nahe verwandten Grundstoffen zu gehören. — Dreimal ist in der Tabelle die Reihenfolge der Elemente geändert; bei Argon und Kalium, bei Tellur und Jod und endlich bei Kobalt und Nickel ist das Element mit dem höheren Atomgewicht vor das mit dem kleineren Atomgewicht gesetzt. Auf diese Weise kommen die sechs Elemente in die für sie passenden senkrechten Kolumnen. — An anderen Stellen des Systems sind zahlreiche Lücken angenommen. Früher war ihre Zahl noch größer. Auch die heute von Germanium, Scandium und Gallium besetzten Stellen waren zur Zeit der Aufstellung des Systems noch leer. Noch ehe die Elemente entdeckt wurden, beschrieb Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems ihre wahrscheinlichen Eigenschaften. Die spätere Bestätigung seiner Voraussagen hat wesentlich zur Anerkennung des Systems beigetragen.

Die von Lothar Meyer und Mendelejeff aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten sind eine Bürgschaft dafür, daß die auf anderen Wegen abgeleiteten Atomgewichte richtig sind. In einigen Fällen hat die Einordnung in das System für die Wahl der Atomgewichte entscheidende Bedeutung gehabt oder zu

Tabelle 2.

Das periodische System der Elemente.

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	He 3,99	Li 6,94	Be 9,1	B 11,0	C 12,00	N 14,01	O 16,00	F 19,0			
2	Ne 20,2	Na 23,00	Mg 24,32	Al 27,1	Si 28,3	P 31,04	S 32,07	Cl 35,46			
3	Ar 39,88	K 39,10	Ca 40,07	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,05	Cr 52,0	Mn 54,93	Fe 55,84	Co 58,97	Ni 58,68
4		Cu 63,57	Zn 65,37	Ga 69,9	Ge 72,5	As 74,96	Se 79,2	Br 79,92			
5	Kr 82,9	Rb 85,45	Sr 87,63	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 93,5	Mo 96,0	—	Ru 101,7	Rh 102,9	Pd 106,7
6	—	Ag 107,88	Cd 112,40	Jn 114,8	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,5	J 126,92			
7	X 130,2	Cs 132,81	Ba 137,37	La 139,0	Ce 140,25		—	—			
8	—	—	—	Yb 172,0	—	Ta 181,5	W 184,0	—	Os 190,9	Jr 193,1	Pt 195,2
9	—	Au 197,2	Hg 200,6	Tl 204,0	Pb 207,10	Bi 208,0	—	—			
10	Nt 222,4	—	Ra 226,4	—	Th 232,4	—	U 238,5	—			

Verbesserungen von Atomgewichtsbestimmungen angeregt.

Bei der Beurteilung des periodischen Systems dürfen auch seine Schwächen nicht übergangen werden. Die Anordnung der Elemente ist, wie oben gezeigt wurde, nicht frei von Willkür. Die Verwandtschaft der Elemente in einer Gruppe ist oft gering, namentlich der Zusammenhang der Untergruppen mit den Hauptgruppen ist meist nur lose; andererseits finden sich einzelne Elemente trotz großer Aehnlichkeit in verschiedenen Gruppen, z. B. das Kupfer und das Quecksilber. Die zahlreichen, oft dilettantischen Versuche, zwischen den Atomgewichtszahlen genaue zahlenmäßige Beziehungen aufzufinden sind bisher ohne Erfolg geblieben. Ebensowenig ist es gelungen, die Eigenschaften eines Elementes aus seinem Atomgewicht quantitativ abzuleiten. Es macht den Eindruck, als ob die hier obwaltenden Gesetzmäßigkeiten in dem periodischen System nur unvollkommen Ausdruck finden.

Trotz aller Mängel ist die Bedeutung des periodischen Systems für die Klassifikation der chemischen Elemente sehr groß. Es ist unentbehrlich geworden für die übersichtliche Darstellung der unzähligen chemischen Tatsachen und zugleich eine vortreffliche Stütze für das Gedächtnis.

7. Physikalische Eigenschaften der Elemente als periodische Funktionen ihrer Atomgewichte. Unter den Eigenschaften der Elemente, die als periodische Funktionen ihrer Atomgewichte erscheinen, steht ihr Atomvolumen an erster Stelle. Man versteht darunter das von dem Grammatom eines Elementes (also z. B. von 23,00 g Natrium) in festem Zustande eingenommene Volumen, ausgedrückt in Kubikzentimetern. Praktisch erhält man das Atomvolumen eines Elementes am einfachsten, indem man sein Atomgewicht durch das spezifische Gewicht dividiert. Am anschaulichsten werden die Verhältnisse, wenn man die Atomgewichte und die zugehörigen Atomvolumina in ein System von senkrechten Koordinaten einträgt. (Fig. 1.)

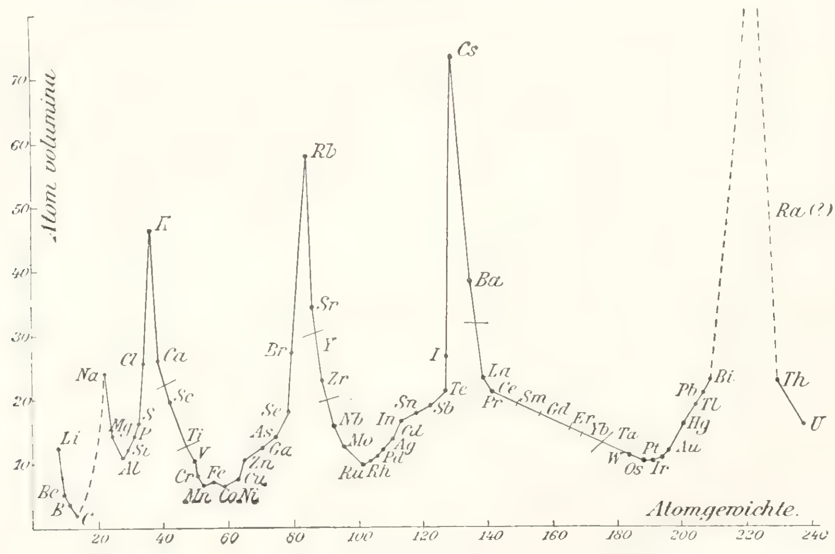


Fig. 1.

In der Figur sind die Atomgewichte als Abszissen, die Atomvolumina als Ordinaten gewählt. Die Endpunkte der Ordinaten sind durch die gezeichnete Kurve verbunden. Sie stellt eine Art Wellenlinie dar, die das periodische Auf- und Absteigen der Atomvolumina deutlich erkennen läßt. Die sehr ausgeprägten Maxima der Kurven sind durch die fünf Alkalimetalle, also die Elemente der Hauptgruppe I besetzt. Die zwischen Kalium und Rubidium und zwischen Rubidium und Cäsium liegenden Elemente erscheinen hier als je eine große Periode, die durch Zusammenlegung der dritten und vierten, sowie der fünften und sechsten Horizontalreihe der Tabelle 2 entstanden ist. Die beiden ersten Horizontalreihen bezeichnet man im Gegensatz dazu als kleine Perioden. Eine ähnliche Kurve erhält man, wenn man statt der Atomvolumina die Schmelzpunkte der Elemente als Ordinaten einträgt. Nur werden hier die Maxima durch die Metalle der Gruppe VIII eingenommen, während die Alkalimetalle all. nahe einem Minimum liegen. Die Flüchtigkeit der Elemente geht ihrer Schmelzbarkeit ungefähr parallel. — Andere Eigenschaften wechseln innerhalb der großen Periode zweimal, z. B. die metallischen

Eigenschaften (Dehnbarkeit, Leitfähigkeit usw.) und das elektrochemische Verhalten. Der elektropositive Charakter der Elemente nimmt von der ersten zur siebenten Gruppe regelmäßig ab, so daß in der Tabelle 2 links die stark elektropositiven Alkalimetalle, rechts die stark elektronegativen Halogene stehen.

Tabelle 3.
Oxyde.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	—	—	—
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—
K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7	—
Cu_2O	ZnO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	—	—
Rb_2O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	Nb_2O_5	MoO_3	—	RuO_4
Ag_2O	CdO	Jn_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	J_2O_7	—
Cs_2O	BaO	La_2O_3	CeO_2	Ta_2O_5	WO_3	—	OsO_4
Au_2O	HgO	Tl_2O_3	PbO_2	—	UO_3	—	—

Auch die Wertigkeit oder Valenz der Elemente hat ausgesprochen periodischen Charakter; er kommt, wie Mendelejeff gezeigt hat, am deutlichsten zum Ausdruck durch eine Zusammenstellung der höchsten salzbildenden Oxyde. Die Wertigkeit der Elemente, nimmt wie die Tabelle 3 zeigt, von Gruppe I bis VIII regelmäßig zu. Dabei darf freilich nicht übersehen werden, daß die Auswahl der Oxyde bei vielen Elementen einigermaßen willkürlich ist, und daß die Oxyde anderer Elemente fortgelassen sind. — Ein abweichendes Bild geben die Wasserstoffverbindungen. Hier nimmt die Valenz von der vierten zur achten Gruppe regelmäßig ab:

CH_4	NH_3	OH_2	FH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH usw.

Von dem übrigen chemischen Verhalten der Elemente wird in dem folgenden Abschnitt noch die Rede sein. Außer den hier angeführten gibt es noch zahlreiche andere Eigenschaften von deutlich periodischem Charakter (Magnetismus, Spektralerscheinungen, Lichtbrechung, Kompressibilität, Härte u. a. m.), doch muß hervorgehoben werden, daß nicht alle Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind. Als Beispiel sei nur die Atomwärme der festen Elemente genannt; sie ist für alle Elemente annähernd gleich (vgl. den Artikel „Atomlehre").

8. Uebersicht über die neun Gruppen des periodischen Systems. Chemisches Verhalten der Elemente. Die chemischen Eigenschaften der Elemente sind ausgeprägt periodische Funktionen ihrer Atomgewichte und die chemische Verwandtschaft einzelner Grundstoffe, die schon früher zur Aufstellung natürlicher Familien geführt hatte, tritt in den neun senkrechten Spalten („Gruppen") des periodischen Systems deutlich hervor.

Die Aehnlichkeit der zusammengehörigen Elemente erstreckt sich auch auf deren chemische Verbindungen. Innerhalb einer Gruppe ändern sich die Eigenschaften mit ansteigendem Atomgewichte meist regelmäßig, außerdem werden sie zum Teil mitbestimmt durch die Nachbarglieder in den Horizontalreihen. Auffallend ist das Verhalten der Anfangsglieder jeder Gruppe. Es weicht von dem der übrigen meist erheblich ab und zeigt deutliche Verwandtschaft zu dem der folgenden Gruppe. So bildet das Lithium abweichend von den Alkalimetallen ein schwerlösliches Carbonat und Phosphat, ganz wie die Elemente der Gruppe II (Magnesium, Calcium usw.). Das Beryllium ähnelt dem Aluminium, das Bor dem Silicium.[1]) — In der Tabelle 2 sind die Elemente der großen Perioden, deren jede zwei Horizontalreihen umfaßt, innerhalb jeder Gruppe in eine rechts und eine links stehende Kolumne geteilt. Die beiden darüber stehenden Elemente der kleinen Periode gehören nach ihrem chemischen Verhalten in den Gruppen I bis IV zu den links stehenden Elementen, z. B. Lithium, Natrium zu Kalium, Rubidium, Cäsium, dagegen in Gruppe IV bis VII zu den rechts stehenden, z. B. Stickstoff und Phosphor zu Arsen, Antimon und Wismut. Die mit den Hauptgruppen minder verwandten Elemente sind als Nebengruppen durch gestrichelte Linien abgegrenzt (Tabelle 2).

Im folgenden soll eine kurze Uebersicht über die neun Gruppen des periodischen Systems gegeben werden. Dabei soll vorzugsweise das chemische Verhalten der Elemente besprochen werden; ihre physikalischen und kristallographischen Eigenschaften werden nur hie und da gestreift. Allgemein sei bemerkt, daß analoge

[1]) Mendelejeff hat die ersten Elemente der Gruppen als „typische" bezeichnet. Der Ausdruck sagt das Gegenteil von dem, was der Wirklichkeit entspricht (Ostwald).

Verbindungen der zu einer Gruppe gehörigen Elemente sehr oft isomorph kristallisieren.

Gruppe 0. In der mit 0 bezeichneten ersten Spalte des Systems finden sich die von Ramsay etwa 30 Jahre nach der Aufstellung des periodischen Systems in der Atmosphäre entdeckten Gase: Neon, Argon, Krypton, Xenon, ferner das Helium und das Niton. Das Helium kommt in uranhaltigen Mineralien vor und entsteht aus verschiedenen radioaktiven Elementen. Das Niton ist die gasförmige „Emanation" des Radiums. Die Elemente der Gruppe 0 haben sich bisher auf keine Weise in chemische Verbindungen überführen lassen. Sie scheinen keine chemische Affinität zu besitzen, und man setzt ihre Valenz deshalb gleich Null. Auch die Atome desselben Elementes verbinden sich nicht, so daß die Moleküle der Gase nur aus je einem Atom bestehen.

Da die Ordnungsnummer der Gruppen gleich der Valenz der Elemente ist (Tabelle 3), so hat man der Heliumgruppe die Ordnungsnummer Null gegeben und damit zugleich erreicht, daß die alten Bezeichnungen des periodischen Systems trotz der neu hinzugekommenen Gruppe bestehen blieben.

Gruppe I. In der Hauptgruppe sind die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium vereinigt. Sie sind sämtlich einwertig. Der elektropositive Charakter nimmt vom Lithium zum Cäsium zu. Ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff ist sehr groß, und aus den Oxyden sind die Metalle nur schwer zu reduzieren. Die Metalle zersetzen kaltes Wasser unter Wasserstoffentwickelung und gehen dabei selbst in Hydroxyde über. Diese sind sehr starke Basen und bilden mit Säuren Salze, die in wässeriger Lösung fast vollständig dissoziiert sind. Die Hydroxyde und meisten Salze sind in Wasser leicht löslich, insbesondere die Phosphate und Carbonate; weniger löslich sind die Bicarbonate. Nur das Lithium bildet ein schwer lösliches Phosphat und Carbonat, während sein Bicarbonat leichter löslich ist. Die drei Metalle der Nebengruppe Kupfer, Silber, Gold stehen mit der Hauptgruppe nur in losem Zusammenhang. Das Silber ist in einigen Salzen mit Natrium isomorph und stets einwertig. Kupfer ist ein- und zweiwertig, Gold ein- und dreiwertig. Die Elektropositivität ist viel geringer als in der Hauptgruppe und nimmt von Kupfer zum Gold ab. Die Oxyde sind leicht reduzierbar, Gold und Silber verhalten sich gegen Sauerstoff als Edelmetalle. Die Hydroxyde des Silbers und des einwertigen Kupfers sind starke Basen, die Hydroxyde des zweiwertigen Kupfers und des Goldes haben dagegen nur schwach basischen Charakter, und die aus ihnen gebildeten Salze reagieren in wässeriger Lösung sauer. Die Hydroxyde, Sulfide, Carbonate, Phosphate aller drei Metalle sind schwer löslich, das gleiche gilt von den Halogenverbindungen des Silbers und des einwertigen Kupfers (AgCl, CuCl). — An die Spitze der ganzen Gruppe wird wegen seiner elektropositiven Natur vielfach der Wasserstoff gestellt. Andere Eigenschaften weisen ihn in die siebente Gruppe über das Fluor.

Gruppe II. Die Hauptgruppe II enthält die Metalle Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Radium. Sie sind zweiwertig. Die elektropositiven Eigenschaften nehmen wiederum mit steigendem Atomgewicht also vom Beryllium zum Radium zu, doch sind sie der allgemeinen Regel entsprechend schwächer als in der vorhergehenden Elementengruppe. Die Oxyde (BeO, MgO usw.) sind schwer reduzierbar. Die höheren Glieder (von Calcium ab) zersetzen Wasser schon bei Zimmertemperatur. Die Hydroxyde des Mg, Ca, Sr, Ba und Ra sind starke Basen, und ihre Salze in wässeriger Lösung stark dissoziiert. Die Löslichkeit der Hydroxyde nimmt vom Baryum bis zum Magnesium ab, schwerlöslich sind die Phosphate und Carbonate des Magnesiums, Calciums, Strontiums, Baryums und Radiums, leichter löslich ihre Bicarbonate. Unlöslich oder schwerlöslich sind ferner das Radiumsulfat, Baryumsulfat, Strontiumsulfat, Calciumsulfat. Das Berylliumhydroxyd ist viel weniger basisch, es vermag sogar als schwache Säure zu wirken wie das Aluminium, dem es auch sonst in vielen Beziehungen ähnelt. — Die Untergruppe enthält wieder drei Schwermetalle: Zink, Cadmium, Quecksilber, deren elektropositiver Charakter in der gleichen Reihenfolge abnimmt. Die Metalle sind zweiwertig, nur das Quecksilber vermag außerdem einwertig aufzutreten und nähert sich dadurch dem Kupfer und Silber. Aus den Oxyden sind die Metalle viel leichter reduzierbar als die der Hauptgruppe. Die Hydroxyde sind schwache Basen, das Zinkhydroxyd wirkt auch als schwache Säure. Die Lösungen der Salze reagieren sauer; wasserunlöslich sind unter anderen die Carbonate, Phosphate, Sulfide, ferner die Halogensalze des einwertigen Quecksilbers. Die Sulfate sind löslich. Die Beziehungen zwischen Haupt- und Nebengruppe vermitteln vor allem Magnesium und Zink, die in ihren chemischen Verbindungen viel Aehnlichkeit zeigen.

Gruppe III. Die Elemente Bor, Aluminium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium bilden die Hauptgruppe.

Sie sind vorwiegend dreiwertig und schwer aus den Oxyden reduzierbar. An der Spitze steht das wenigst positive Element, das Bor, sein Hydroxyd ist eine ausgesprochene Säure (Borsäure). Das Aluminiumhydroxyd kann sowohl als schwache Base wie als schwache Säure wirken; das Metall hat „amphoteren“ Charakter, wie das Beryllium. Die Oxyde des Scandiums, Yttriums, Lanthans und Ytterbiums rechnet man zu den seltenen Erden. Sie bilden in Wasser und in Alkalien unlösliche Hydroxyde ($M(OH)_3$), die in ihrer gelatinösen Beschaffenheit dem Aluminiumhydroxyd ähneln. An das Yttrium und Ytterbium schließen sich: Dysprosium, Erbium, Europium, Gadolinium, Lutetium, Thulium, Terbium (Ytteriterden), während Praseodym, Neodym und Samarium mehr dem Lanthan und dem Cer der folgenden Gruppe ähneln (Ceriterden). Aus neutralen und sauren Lösungen aller seltenen Erden werden durch Oxalsäure die Oxalate gefällt. Auch sonst verhalten sich die analogen Verbindungen der seltenen Erden überaus ähnlich, so daß die vollständige Trennung nur schwer gelingt. Daher kommt es in dieser Elementengruppe häufig vor, daß ein bisher für einheitlich gehaltenes Element in mehrere Bestandteile zerlegt wird. — Die seltenen Metalle der dritten Nebengruppe: Gallium, Indium und Thallium sind dem Aluminium verwandt und wie dieses dreiwertig. Nur das Thallium ist außerdem einwertig. Die Hydroxyde $Ga(OH)_3$, $Sc(OH)_3$) und $Tl(OH)_3$ sind schwache Basen, die beiden ersten in Alkalien löslich. Die Salze sind in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten und reagieren sauer. Die Verbindungen des einwertigen Thalliums ähneln denen der Alkalien und des Silbers; das Hydroxyd $Tl(OH)$ ist wasserlöslich und reagiert basisch; die Halogensalze (TlJ, $TlBr$, $TlCl$) sind schwer löslich.

Bei der Entdeckung des Thalliums, Indiums, Galliums und bei der Zerlegung der seltenen Erden hat die Spektralanalyse eine wichtige Rolle gespielt.

Gruppe IV. In der Hauptgruppe finden sich Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkon, Cer und Thorium. Die Elemente sind vorwiegend vierwertig. Der Kohlenstoff ist ein Metalloid, zugleich das negativste Element der Gruppe. Er bindet ebenso gut positive wie negative Elemente. Diese Eigenschaft und die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich untereinander zu verketten, bedingt die ungeheuere Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen. Das Kohlendioxyd (CO_2) ist das Anhydrid der Kohlensäure. — Auch das Silicium ist ein Nichtmetall, sein Dioxyd (SiO_2) ist das Anhydrid der Kieselsäure. Wie der Kohlenstoff zeigt auch das Silicium in seinen Verbindungen eine sehr große Mannigfaltigkeit, die aber nicht in einer direkten Verkettung der Siliciumatome sondern auf der Bildung von Polykieselsäuren beruht. Der elektropositive Charakter wächst in der Reihenfolge Silicium, Titan, Zirkon, Cer, Thorium, dem entsprechend nehmen der metallische Charakter der Elemente und die basischen Eigenschaften der Oxyde zu, doch ist selbst das $Th(OH)_4$ noch eine schwache Basis. Titan und Cer bilden auch dreiwertige Verbindungen, in denen sie den Elementen der dritten Gruppe näher stehen. Der Beziehungen des Cers zu den seltenen Erden ist schon gedacht worden.

Während die Elemente der Hauptgruppe schwer reduzierbar sind, finden sich die leicht reduzierbaren Metalle Germanium, Zinn und Blei in der Nebengruppe. Der elektropositive Charakter nimmt vom Germanium zum Blei zu. Die Oxyde aller drei Elemente reagieren als schwache Säuren oder Basen. Die Metalle sind sämtlich vierwertig, das Zinn und Blei auch zweiwertig. Die zweiwertigen Verbindungen des Bleis sind die beständigeren und erinnern an die Verbindungen des Calciums (Isomorphismus, Unlöslichkeit der Sulfate) und des Silbers usw. (Schwerlöslichkeit des Chlorids). — Kohlenstoff und Silicium bilden als Metalloide gasförmige Wasserstoffverbindungen (CH_4, SiH_4).

Gruppe V. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut bilden die Hauptgruppe. Stickstoff und Phosphor sind nichtmetallische Elemente. Arsen und Antimon nehmen eine Zwischenstellung ein, während Wismut ein ausgesprochenes Metall ist. Die Wertigkeit der Elemente ist 3 und 5. Der elektropositive Charakter nimmt wieder mit steigendem Atomgewicht zu. Die Oxyde des Stickstoffs und Phosphors bilden starke Säuren, die Arsen- und Antimonoxyde sind amphoter, das Wismutoxyd schwach basisch. — Vanadin, Niob und Tantal sind zwei- bis fünfwertig und schließen sich in ihren Verbindungsformen zum Teil den Metallen der Hauptgruppe an. Die elektropositiven Eigenschaften nehmen vom Vanadin zum Tantal zu.

Die Elemente der Hauptgruppe geben mit Ausnahme des Wismuts gasförmige Wasserstoffverbindungen (NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3), doch ist die Beständigkeit des Arsen- und Antimonwasserstoffs infolge der metallischen Natur des Arsens und Antimons nur gering.

Gruppe VI. Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden die Hauptgruppe. Die beiden ersten sind Nichtmetalle, die Elemente Selen und Tellur haben schwach metallische Eigenschaften, ihre Verbindungen sind aber dem des

Schwefels sehr ähnlich. Die Wertigkeit ist bei Sauerstoff zwei (und vier), Schwefel, Selen und Tellur sind zwei-, vier- und sechswertig. Vom Sauerstoff zum Tellur nimmt die Elektropositivität der Elemente zu. Die Oxyde des Schwefels, Selens und Tellurs bilden starke Säuren. Die Säuren vom Typus der Schwefelsäure, in denen die Elemente sechswertig auftreten, sind die stärksten. Auch die Wasserstoffverbindungen (H_2O) H_2S, H_2Se, H_2Te haben schwach saure Natur, ihre Beständigkeit nimmt vom Wasser zum Tellurwasserstoff ab. — In der Nebengruppe stehen wieder vier Schwermetalle, das Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, das Chrom ist zwei-, drei- und sechswertig, das Molybdän drei-, vier- und sechswertig, das Wolfram zwei-, vier-, fünf- und sechswertig, das Uran vier- und sechswertig. Allen gemeinsam ist die höchste Valenz 6. Die Oxyde (von der Formel MO_3) sind Säureanhydride und bilden Salze, die den Sulfaten analog sind. Auch die Veränderlichkeit der Valenz erinnert an den Schwefel. Viele Verbindungen der vier Metalle sind lebhaft gefärbt.

Gruppe VII. Die siebente Hauptgruppe umfaßt die Halogene (Salzbildner) Fluor, Chlor, Brom, Jod; der allgemeinen Regel folgend nimmt der elektronegative Charakter von Fluor bis zum Jod ab, das Fluor ist das elektronegativste aller Elemente. Die Wertigkeit gegen Wasserstoff ist durchweg eins, in Sauerstoffverbindungen tritt das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwertig, das Brom drei- und fünfwertig, das Jod endlich ein-, fünf- und siebenwertig auf. Das Fluor läßt sich überhaupt nicht an Sauerstoff binden und weicht auch sonst in seinem Verhalten von den drei anderen Halogenen erheblich ab. Die Verbindungen der Halogene mit Sauerstoff und Wasserstoff sind Säuren, die der niederen Wertigkeitsstufen (z. B. ClOH) schwache, die der höheren Stufen aber starke Säuren (z. B. ClO_3H). Auch die Wasserstoffverbindungen HF, HCl, HBr, HJ sind starke Säuren; ihre Beständigkeit nimmt in der Reihenfolge der Aufzählung ab. Besonders charakteristisch für die Halogenwasserstoffsäuren ist die Schwerlöslichkeit ihrer Silbersalze (AgJ, AgBr, AgCl); nur das Silberfluorid ist leicht löslich.

In der Nebengruppe findet sich nur das Mangan. Es ist zwei-, drei-, sechs- und siebenwertig. Die Oxyde des zwei- und dreiwertigen Mangans sind basisch, das sechs- und siebenwertige Mangan bildet die Mangansäure und Uebermangansäure. In seinen zwei- und dreiwertigen Verbindungen ist das Mangan dem Eisen (Gruppe VIII) ähnlich. Die mangansauren Salze sind den Chromaten analog zusammengesetzt (K_2CrO_4, K_2MnO_4); auch die Fähigkeit, farbige Verbindungen zu geben, hat das Mangan mit dem Chrom gemein. Die meisten Eigenschaften, vor allem auch seine metallische Natur, weisen also das Mangan zu seinen Nachbarn in der Horizontalreihe (Cr und Fe). Nur in der Uebermangansäure ist eine Verwandtschaft zu den Halogenen unverkennbar: die Salze der Uebermangansäure und Ueberchlorsäure ($KMnO_4$, $KClO_4$) haben analoge Formeln, sind isomorph und wirken als starke Oxydationsmittel.

Gruppe VIII. Die Elemente der achten Gruppe sind sämtlich Schwermetalle. Sie stehen in der Mitte der großen Perioden und mußten in einer besonderen Kolumne vereinigt werden, wenn die Zusammengehörigkeit der übrigen Gruppen nicht gestört werden sollte. Doch erscheint die Bildung der achten Gruppe auch aus chemischen Gründen berechtigt. Die neun Elemente haben unter sich mancherlei Aehnlichkeit: einige von ihnen (Osmium, Ruthenium) können achtwertig auftreten, wie es die Ordnungsnummer der Gruppen erwarten läßt. Die nebeneinander stehenden Elemente: Eisen, Kobalt, Nickel (Eisengruppe) — Ruthenium, Rhodium, Palladium (leichte Platinmetalle) — Osmium, Iridium, Platin (schwere Platinmetalle) haben nur wenig verschiedene Atomgewichte und sehr ähnliche Eigenschaften. Diese erscheinen daher in der achten Gruppe nicht als periodische Funktionen des Atomgewichts, vielmehr ist das Element mit dem nächstliegenden Atomgewicht auch das ähnlichste. Aber auch die senkrecht untereinander stehenden Elemente zeigen deutliche Verwandtschaft. So bilden Eisen, Ruthenium und Osmium Säuren, deren Salze als K_2FeO_4, K_2RuO_4, K_2OsO_4 zu formulieren sind. OsO_4 und RuO_4 sind leicht flüchtige Oxyde. Kobalt, Rhodium und Iridium haben verschiedene Wertigkeiten, gewisse Verbindungen der dreiwertigen Form sind für die drei Metalle besonders bezeichnend. Für Nickel, Palladium und Platin sind Verbindungen charakteristisch, in denen die Metalle zweiwertig auftreten. Das Nickel ist außerdem dreiwertig, Platin und Palladium vierwertig. Auf Einzelheiten kann hier um so weniger eingegangen werden, als die analogen Verbindungen oft sehr komplizierter Art sind; die Neigung zur Bildung komplexer Salze ist allen Elementen der achten Gruppe gemeinsam. — Die Elemente schließen sich in ihrem elektrischen Verhalten dem Mangan an. Die achte Gruppe ist also viel positiver als die siebente Hauptgruppe.

Da die metallischen Eigenschaften im periodischen System von Gruppe I—VII regel-

mäßig abnehmen, innerhalb der einzelnen Hauptgruppen aber von oben nach unten zunehmen, so erscheinen die Nichtmetalle oder Metalloide in die rechte obere Ecke gerückt. Berücksichtigt man nur die Elemente der Hauptgruppen, so werden die Metalloide in Tabelle 2 etwa durch eine gerade Linie begrenzt, die vom Bor zum Jod reicht.

9. Allotropie der Elemente. — Status nascendi. Bei der vergleichenden Betrachtung der Elemente herrscht eine gewisse Willkür. Man wählt gewöhnlich den Zustand der Elemente, in dem sie sich bei normaler Temperatur und Atmosphärendruck befinden. Durch eine Aenderung dieser rein zufälligen äußeren Bedingungen werden aber auch die Eigenschaften der Elemente verändert, am meisten, wenn sie in Gasform vorliegen, am wenigsten, wenn sie fest sind. Daher kommt es vermutlich, daß die beobachteten Regelmäßigkeiten sich vorzugsweise auf den festen Aggregatzustand beziehen. Aber auch hier ist die Auswahl der Eigenschaften häufig erschwert, weil eine Reihe von Elementen in zwei oder mehr „allotropen" Modifikationen auftritt, die in ihrem Verhalten oft weit voneinander abweichen. Die Allotropie ist nicht auf die festen Elemente beschränkt, vielmehr kennen wir im Sauerstoff und Ozon zwei gasförmige Formen desselben Elementes. Die übrigen Fälle von Allotropie beziehen sich alle auf den festen Aggregatzustand, nur beim Schwefel auch auf den flüssigen. Die Elemente mit allotropen Formen stehen größtenteils in der vierten, fünften und sechsten Hauptgruppe des periodischen Systems: Kohlenstoff, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Sauerstoff, Schwefel, Selen, ferner die Elemente der achten Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, dazu kommen Thallium und Zink. Vielleicht wird die spätere Forschung noch weitere Elemente hinzufügen.

Man unterscheidet zwei Arten von festen allotropen Modifikationen.

1. Entweder lassen sich die beiden Modifikationen wechselweise ineinander überführen, man nennt sie dann enantiotrop. Der Uebergang der einen in die andere Form vollzieht sich bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur, ganz ähnlich wie der Uebergang eines festen Stoffes in den flüssigen Zustand beim Schmelzprozeß. Die Umwandlungen erfolgen mit verschiedener Geschwindigkeit, oft nur sehr langsam. In vielen Fällen läßt sich auch jenseits des Umwandlungspunktes eine unbeständige Form sehr lange festhalten. Das wichtigste Beispiel für eine Allotropie mit enantiotropen Formen ist das Eisen. Bei 770° geht das magnetische α-Eisen in das unmagnetische β-Eisen über, bei 890° verwandelt sich dieses in das γ-Eisen, das sich von der α- und β-Form durch sein großes Lösungsvermögen für Kohlenstoff unterscheidet. Bei langsamem Erkalten bilden sich wieder β- und α-Eisen, durch rasches Abkühlen („Abschrecken") aber gelingt es, die γ-Eisen-Kohlenstofflösungen auch bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten. Dadurch wird die Eisenkohlenstofflegierung gehärtet und erhält die Eigenschaften des Stahls. Trotzdem der Stahl für niedere Temperaturen eine unbeständige Form darstellt, verliert er seine wertvollen Eigenschaften auch in Jahrtausenden nicht. Enantiotrope Modifikationen bilden ferner Kobalt, Nickel, Zink, Thallium, Zinn und Schwefel (monokliner und rhombischer Schwefel, Umwandlungspunkt 95,4°).[1] Das gewöhnliche Zinn geht bei 20° in eine graue pulverförmige Form über, doch wird die Umwandlungsgeschwindigkeit erst bei tieferen Temperaturen erheblich, so daß zinnerne Gegenstände meist nur bei andauernder Winterkälte (z. B. Orgelpfeifen in ungeheizten Kirchen, Zinndächer) von der „Zinnpest" befallen werden. Sie zerfallen dann allmählich zu Pulver.

2. Bei der zweiten Art von Allotropie ist eine Form A bei allen Temperaturen die unbeständige, sie hat das Bestreben in die Form B überzugehen und eine Rückverwandlung von B in A gelingt nur auf Umwegen. Die bekanntesten „monotropen" Modifikationen liefert der Phosphor. Der giftige, sehr reaktionsfähige weiße Phosphor geht beim Erhitzen rasch, bei niedriger Temperatur unter dem Einfluß des Lichtes, in den ungiftigen, chemisch viel langsamer reagierenden roten Phosphor über. Soll roter Phosphor in weißen verwandelt werden, so muß er zum Verdampfen gebracht und die Dämpfe kondensiert werden; dabei entsteht — einer allgemeinen Regel zufolge — zunächst die unbeständige Form, also der weiße Phosphor. Bei Lichtabschluß und Zimmerwärme läßt sich der weiße Phosphor unbegrenzt lange erhalten, weil dann die Umwandlungsgeschwindigkeit verschwindend klein ist. Aehnliche Modifikationen wie der Phosphor liefern seine Gruppennachbarn im periodischen System: das Arsen und das Antimon, doch sind die unbeständigen Formen viel schwerer darzustellen. Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den kristallinischen Formen des Kohlenstoffs: Graphit und Diamant ist man

[1]) Außer diesen gibt es noch einige andere Modifikationen des Schwefels.

nicht sicher orientiert. Doch scheint der Diamant bei niedrigen Temperaturen und Drucken die beständige Form zu sein. Durch Erhöhung des Druckes wird der Umwandlungspunkt nach oben verschoben. Bisher ist es aber nicht gelungen, Graphit direkt in Diamant zu verwandeln. Trotzdem liegt wahrscheinlich Enantiotropie vor.

Ueber die Ursachen der Allotropie ist wenig Sicheres bekannt; man nimmt an, daß sie in einer verschiedenen Lagerung der Atome zu suchen ist. Sauerstoff und Ozon unterscheiden sich durch die Zusammensetzung ihrer Gasmoleküle (O_2 und O_3). Man vergleiche auch die Artikel „Isomerie" und Kristallographie".

Man könnte auch die drei Aggregatzustände und den amorphen Zustand der Elemente bei der Allotropie abhandeln, doch ist das nicht üblich. Amorphe Stoffe werden als unterkühlte Flüssigkeiten betrachtet und sind unterhalb des Erstarrungspunktes[1]) stets als unbeständige Formen anzusehen, die das Bestreben haben, in den kristallinischen Zustand überzugehen. — Hier soll noch des Verhaltens der Elemente „in statu nascendi" (im Entstehungszustande) kurz gedacht werden. Im Augenblicke seiner Entstehung pflegt ein Stoff chemisch besonders wirksam zu sein. Soll beispielsweise ein in Wasser gelöster Stoff reduziert werden, so gelingt dies nur selten durch einfaches Durchleiten von Wasserstoff, aber man kommt oft zum Ziele, wenn man das Gas in der Flüssigkeit erzeugt, vielleicht durch Zugabe von Zink und Säure, oder durch den elektrischen Strom. Es wird wohl angenommen, daß der Wasserstoff „in statu nascendi" aus den besonders reaktionsfähigen freien Atomen bestehe, während im gewöhnlichen Wasserstoff je zwei Atome zu einem Molekül verbunden sind. Aehnlich wie der Wasserstoff verhalten sich zahlreiche andere Stoffe.

10. Erhaltung und Transmutation der Elemente (Proutsche Hypothese. Radioaktive Elemente. Metabole. Entwickelung der Materie. Energie der Atome). Der Satz, daß ein Element nicht in ein anderes übergeführt werden kann, ist ein Ergebnis des Experiments, also der Erfahrung. In neuerer Zeit hat man ihn als das Gesetz von der Erhaltung der Elemente formuliert: Die Art und Menge der chemischen Elemente in einem abgeschlossenen chemischen Gebilde kann durch keinen physikalischen oder chemischen Vorgang geändert werden (Ostwald). Der Vorstellung aber, daß auch die Elemente zusammengesetzte Stoffe seien, stehen logische Bedenken nicht entgegen; im Gegenteil: das Bestreben, die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen auf Einfacheres zurückzuführen, hat immer wieder zu der Annahme eines oder doch nur sehr weniger Grundstoffe geführt, aus denen sich die Körperwelt aufbauen soll. In der Geschichte der Chemie hat besonders eine von Prout im Jahre 1815 aufgestellte Hypothese Bedeutung erlangt, nach der die Atomgewichte sämtlich ganze Vielfache von dem Atomgewicht des Wasserstoffs sind. Der Streit über diese Annahme veranlaßte eine Reihe von höchst exakten Atomgewichtsbestimmungen, aus denen die Unhaltbarkeit der Proutschen Hypothese hervorging. Neuere Forschungen haben dies Ergebnis durchaus bestätigt. Auffallend bleibt freilich, daß eine ganze Anzahl von Atomgewichten mit großer Annäherung ganze Vielfache des Wasserstoffatomgewichts sind. Doch ist der aus der Proutschen Hypothese gezogene Schluß, daß der Wasserstoff als Urmaterie zu betrachten sei, sicher hinfällig. — Ein Anzeichen für die zusammengesetzte Natur der Elemente ist der komplizierte Bau ihrer Spektra. Zwar hat die Spektralanalyse der Elemente bemerkenswerte Regelmäßigkeiten zutage gefördert, die namentlich die einzelnen Gruppen des periodischen Systems betreffen (vgl. den Artikel „Spektroskopie"). Doch haben sich allgemeinere Folgerungen über den Aufbau der Elementaratome daraus bis jetzt nicht ergeben. — Auch die in dem periodischen System ausgedrückten gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Elementen deuten auf einfachere, allen Elementen gemeinsame Grundstoffe hin. Man hat die Gruppen des Systems mit den homologen[1]) Reihen der Kohlenwasserstoffe (siehe diese) verglichen; den konstanten Differenzen zwischen den Molekulargewichten der Kohlenwasserstoffe entsprechen annähernd konstante Unterschiede zwischen den Atomgewichten ähnlicher Elemente (vgl. die Döbereinerschen Triaden, S. 442). So interessant diese Analogie ist, so sagt sie doch über die Ursache des periodischen Gesetzes nichts aus.

Erst seit der Entdeckung der radioaktiven Stoffe ist die Frage nach der Zusammensetzung der Elemente aus dem Gebiet der Spekulation in das der Erfahrung gelangt. Die in der letzten Horizontalreihe des periodischen Systems vereinigten Elemente mit dem höchsten Atomgewicht

[1]) Der Erstarrungs- oder Schmelzpunkt eines reinen Stoffes ist stets die Temperatur bei der die kristallinische Form mit der flüssigen im Gleichgewicht ist.

[1]) Man bezeichnet deshalb z. B. auch den Phosphor oder das Arsen als die „Homologen" des Stickstoffs.

senden ständig Strahlen aus, die eine photographische Platte schwärzen und die Luft ionisieren, d. h. elektrisch leitend machen. Man nennt solche Elemente radioaktiv. Als Maß für die Radioaktivität dient meist das Ionisationsvermögen der Stoffe. Man bestimmt mit einem sehr empfindlichen Elektroskop die Leitfähigkeit der sie umgebenden Luft. Von den alten bekannten Elementen sind nur Uran und Thor schwach radioaktiv. Frau Curie isolierte 1898 aus der Uranpechblende einige Zentigramm eines stark radioaktiven Elementes, dem sie den Namen „Radium" gab. Das Radium erzeugt außer der Strahlung ständig sehr kleine Mengen einer gasförmigen „Emanation", die wiederum radioaktiv ist. Aber ihre Radioaktivität nimmt ziemlich schnell ab und zwar nach einem ganz bestimmten Gesetz: sie sinkt in 3,86 Tagen auf die Hälfte. Dabei entstehen nacheinander eine Reihe von neuen radioaktiven Substanzen, die als unwägbare Ueberzüge auf der Oberfläche der Gefäßwände haften (induzierte Radioaktivität). Jede dieser Uebergangsformen hat wie die Radiumemanation eine charakteristische Zeitkonstante für die Abnahme ihrer Radioaktivität. Dem Radium ähnlich verhalten sich das Thorium und das Aktinium, ein zu den seltenen Erden gehöriges Element.

Bei den Elementen Uran, Thor und Radium ist eine Abnahme der Radioaktivität auch in Jahren nicht beobachtet worden. Trotzdem läßt sich berechnen, daß auch ihre Aktivität dauernd schwindet. Die Zeit, in der sie auf die Hälfte sinkt, ist schätzungsweise

für Uran	6 000 000 000	Jahre
„ Thorium	30 000 000 000	„
„ Radium	2 000	„

Das Radium selbst scheint über einige Zwischenstufen hinweg aus dem Uran entstanden zu sein, da es sich stets in uranhaltigen Mineralien findet. Man gliedert deshalb die radioaktiven Stoffe in drei Familien, an deren Spitze die drei Elemente Uran, Thor und Aktinium stehen. Die drei Familien haben zusammen etwa 30 Glieder, von denen nur 4 in der Elemententabelle vorkommen, denn von den neuentdeckten Stoffen haben nur Radium und in jüngster Zeit das „Niton" (die Radiumemanation) bisher in so großer Menge gewonnen werden können, daß eine Atomgewichtsbestimmung möglich war. Beim Niton stand für jede Messung nur ein Kubikmillimeter des Gases zur Verfügung (Ramsay). Beide Elemente haben sich zwanglos in das System einordnen lassen: das Radium unter das Baryum, dem es in seinen Reaktionen äußerst ähnlich ist, das Niton zu den Edelgasen, denen es in seiner chemischen Inaktivität folgt. Wir haben keinen Grund zu bezweifeln, daß auch die übrigen Glieder der radioaktiven Gruppen als Elemente aufzufassen sind, wenn wir auch von ihnen oft wenig mehr wissen, als die Zeitkonstante ihres Zerfalls. Die unbeständigen radioaktiven Elemente bezeichnet man mit dem gemeinsamen Namen „Metabole".

Die heute allgemein angenommene Theorie der Radioaktivität ist von Rutherford und Soddy aufgestellt worden (1903). Sie nehmen an, daß die Atome der radioaktiven Elemente explosionsartig zerfallen, und zwar wie die Moleküle bei einer gewöhnlichen chemischen Reaktion, immer nur ein bestimmter Bruchteil der Atome, der in jedem Augenblick der gerade vorhandenen Gesamtzahl der Atome proportional ist. Daraus läßt sich das experimentell ermittelte Zeitgesetz für den Zerfall radioaktiver Systeme theoretisch ableiten. Bei dem Atomzerfall wird Energie in Form von Strahlungen frei, die der ganzen Erscheinung ihren Namen gegeben haben. Außerdem aber entstehen neue Stoffe, die wiederum radioaktiv sein können. So ist das Radium wahrscheinlich als ein Zerfallprodukt des Urans, das Niton sicher als Zerfallprodukt des Radiums aufzufassen. Von größter Bedeutung war die Entdeckung Ramsays (1903), daß aus der Radiumemanation Helium entsteht. Wenn man über die elementare Natur der Radiumemanation noch im Zweifel sein konnte, so war bei dem Uebergang des Radiums (oder seiner Emanation) in Helium zum ersten Male die Transmutation eines Elementes in ein anderes experimentell erwiesen. Mittlerweile ist nachgewiesen worden, daß Helium aus allen radioaktiven Elementen entsteht, die α-Strahlen aussenden, und daß die α-Strahlen nichts anderes als elektrisch positiv geladene Heliumatome sind, die von der radioaktiven Substanz mit großer Geschwindigkeit fortgeschleudert werden. Von den übrigen Strahlen der radioaktiven Stoffe kommen hier noch die β-Strahlen in Betracht; sie sind in ihrem Wesen den Kathodenstrahlen gleich, und bestehen wie diese aus negativ geladenen Elektrizitätsatomen oder Elektronen, die sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Ihre (scheinbare) Masse ist etwa $\frac{1}{2000}$ von der eines Wasserstoffatoms. Aus den bisherigen Ergebnissen darf geschlossen werden, daß Heliumatome und Elektronen einen wesentlichen Anteil an dem Aufbau der Elementaratome haben. In der Familie des Radiums wird das besonders deutlich. Durch Abspaltung von einem Heliumatom (Atomgewicht 4) geht das Radiumatom (Atomgewicht 226,4) in die Radiumemanation (Atomgewicht 222,4) über. Diese gibt nacheinander noch vier Metabole die α-Strahlen aussenden. Als (inaktives)

Endprodukt ist also ein Element zu erwarten, dessen Atomgewicht $4 \times 4 = 16$ Einheiten kleiner ist als 222,4. Die so berechnete Zahl 206,4 ist annähernd gleich dem Atomgewicht des Bleis. Da das Blei sich in radiumhaltigen Mineralien fast regelmäßig findet, so ist es vielleicht als letztes Umwandlungsprodukt des Radiums (und des Urans) aufzufassen.

Außer den genannten Elementen sind auch alle übrigen auf Radioaktivität untersucht worden, aber nur noch Kalium und Rubidium haben schwache Anzeichen davon gegeben. Trotzdem ist der Atomzerfall wahrscheinlich eine allgemeine Eigenschaft der chemischen Grundstoffe. Bemerkbar aber wird er nur an Elementen von mittlerer Zerfallgeschwindigkeit, weil bei sehr raschem Zerfall der Stoff überhaupt nicht faßbar wäre, bei überaus langsamem Zerfall aber die Empfindlichkeit der Beobachtungsmethoden für Radioaktivität nicht ausreicht. Solche Betrachtungen leiten zu der besonders von Soddy ausgeführten Vorstellung, daß die chemischen Elemente nicht von Anfang an vorhanden waren, sondern sich erst im Laufe der Jahrmillionen gebildet haben, und daß ihre Umbildung auch heute noch nicht abgeschlossen ist[1]). Damit wird der Gedanke der Entwickelung, der jetzt so viele Wissenszweige beherrscht, auch auf die anorganische Materie übertragen.

Da die Chemie fast ausschließlich mit sehr stabilen Elementen zu tun hat, behält das Gesetz von der Erhaltung der Elemente seine praktische Bedeutung. Aber es bleibt auch in dem Sinn gültig, daß es nach wie vor unmöglich ist, Elemente willkürlich ineinander zu verwandeln. Die Umwandlungen radioaktiver Elemente verlaufen durchaus spontan; sie können weder durch irgendein Mittel verhindert, noch in ihrer Geschwindigkeit geändert werden. Sogar bei der Einführung in eine chemische Verbindung bleibt die Zerfallgeschwindigkeit unverändert erhalten. Auch der Atombegriff hat nichts von seiner alten Bedeutung für die Chemie eingebüßt. Nur wissen wir jetzt, daß die Atome nicht als die letzten Bestandteile der Elemente aufzufassen sind, und wir dürfen hoffen, daß die Forschung später einmal das periodische Gesetz der Elemente aus ihrer Zusammensetzung wird ableiten können.

Bei dem Zerfall radioaktiver Elemente werden viel größere Energiemengen frei, als bei irgendeiner chemischen Reaktion mit gleichen Substanzmengen. In den Elementaratomen sind also ungeheuer große Energievorräte aufgespeichert. Auf ihre Bedeutung für den Wärmehaushalt der Erde kann hier nur hingedeutet werden. Wollten wir die Energie der Atome technisch ausnutzen, so müßten wir imstande sein, den Zerfall der Elemente auszulösen und zu beschleunigen.

[1]) Möglicherweise sind einzelne Elemente schon ausgestorben. Sie könnten in die Lücken des periodischen Systems gehört haben.

Literatur. **W. Nernst,** *Theoretische Chemie. 6. Aufl., Stuttgart 1909.* — **W. Ostwald,** *Grundriß der allgemeinen Chemie. 4. Aufl., Leipzig 1909.* — **R. Abegg,** *Handbuch der anorganischen Chemie. Bis jetzt 5 Bde., 1905 bis 1909.* — **A. F. Holleman,** *Lehrbuch der anorganischen Chemie. 9. Aufl., Leipzig 1911.* — **W. Ramsay,** *Moderne Chemie. Halle a. S. 1905.* — **G. Bodländer,** *Lehrbuch der anorganischen Chemie. Stuttgart 1896.* — **E. v. Meyer,** *Geschichte der Chemie. 3. Aufl., Leipzig 1905.* — **W. Ostwald,** *Leitlinien der Chemie. Leipzig 1906.* — **Ostwalds Klassiker** *Nr. 66 und 68. Leipzig 1895 (Originalabhandlungen von Döbereiner, Pettenkofer, Lothar Meyer, Mendelejeff über das natürliche System der Elemente).* — **Lothar Meyer,** *Theoretische Chemie. 3. Aufl., Leipzig 1902.* — **W. Ramsay,** *Vergangenes und Künftiges aus der Chemie. Leipzig 1909.* — **Derselbe,** *Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente. Leipzig 1903.* — **H. Moissan,** *Einteilung der Elemente. Berlin W 1904.* — **Heinrich Biltz,** *Zur Kenntnis des Periodensystems der Elemente. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. 35, S. 562, Berlin 1902.* — **P. Curie,** *Die Radioaktivität. Leipzig 1912.* — **F. Soddy,** *Die Entwickelung der Materie. Leipzig 1904.* — **Derselbe,** *Die Natur des Radiums. Leipzig 1909.* — **Derselbe,** *Die Chemie der Radio-Elemente. Leipzig 1912.*

A. Sieverts.

Chemische Energie.

1. Allgemeine Energetik. Unter Energie versteht man die Fähigkeit, Arbeit zu leisten. Das Maß der Energie ist der Betrag der Arbeit selbst. Man unterscheidet in der Natur bestimmte Energie- oder Arbeitsformen und spricht z. B. von einer Lichtenergie, welche die durch die Strahlen be

wirkten Veränderungen besorgt, wie etwa die chemische Arbeit der Schwärzung eines photographischen Papiers. Die chemische Arbeit, die bei irgendeiner Reaktion geleistet werden kann, äußert sich in den mit der chemischen Reaktion verknüpften Energievorgängen, die meist in dem Uebergang der chemischen Energie oder eines Teils derselben in Wärme oder in elektrische Energie bestehen (s. unter 7).

Alle Energieformen sind ineinander umwandelbar, sowohl in der Natur, wie auch durch künstliche Anordnungen. So kann aus Wärme Bewegung, aus Bewegung Elektrizität, aus dieser Licht usw. werden. Die Quelle fast der gesamten irdischen Energie ist die strahlende Energie der Sonne. Da der gesamte Energiewert nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie (vgl. den Artikel „Energielehre"), ein unveränderlicher ist, und alle Vorgänge lediglich in Umwandlung der Energieformen ineinander bestehen, ohne daß deren Gesamtbetrag geändert wird, so ist die einzige Ursache eines Energieverlustes für die Erde die Ausstrahlung derselben in den Weltenraum, die meist in der Form von Wärmestrahlung stattfindet. Man bezeichnet das Gesetz von der Erhaltung der Energie auch als den ersten Hauptsatz der Energetik oder Thermodynamik. Aus diesem ersten Hauptsatz, der von Julius Robert Mayer (1842), Hermann von Helmholtz (1847) und Joule (1850) gefunden wurde, ergeben sich die Maße der Energie. Durch vollständige Umwandlung eines genau definierten Arbeitsbetrages einer bestimmten Energieform in andere Energieformen kann man deren äquivalente Arbeitsbeträge ermitteln.

Während der erste Hauptsatz der Energetik die Unzerstörbarkeit der Energie feststellt, betrifft der zweite Hauptsatz die Verwandelbarkeit der Energie. Dem ersten Hauptsatz würde ein Perpetuum mobile widersprechen, das dauernd ohne äußere Energiezufuhr Arbeit zu leisten vermöchte. Wir können uns aber noch eine andere Art von Perpetuum mobile denken, das ständig auf Kosten der Wärme der Umgebung Arbeit zu leisten imstande wäre; eine solche Vorrichtung stände nicht im Widerspruch zum ersten Hauptsatz, aber die Erfahrung hat gezeigt, daß es auf keine Weise möglich ist, den ungeheuren Wärmevorrat der Natur ohne weiteres in äußere Arbeit umzusetzen. Positiv wurde der Satz in der Form ausgesprochen, daß Wärme von selbst nur von einem wärmeren Körper auf einen kälteren übergehen kann. Auf die gesamte Energetik übertragen läßt sich der Satz so aussprechen: „Sind zwei Körper oder Gebilde in bezug auf eine oder mehrere Arten der Energie mit einem dritten im Gleichgewichte, so sind sie in bezug auf dieselben Energiearten auch untereinander im Gleichgewicht."

Die formalen Bezeichnungen der Energiearten lassen sich in zwei Faktoren zerlegen, den Kapazitätsfaktor und den Intensitätsfaktor. Ersterem kommt für den Eintritt des Geschehens keine Bedeutung zu, während der Intensitätsfaktor für den Eintritt eines Vorgangs maßgebend ist. Man zerlegt so die Bewegungsenergie in den Kapazitätsfaktor „Masse" und den Intensitätsfaktor „Geschwindigkeit" (oder genauer: „Geschwindigkeitsquadrat"). Die Volumenergie der Gase hat als Kapazitätsfaktor das Volumen, als Intensitätsfaktor den Druck. Für die Wärme ist der Intensitätsfaktor die Temperatur, der Kapazitätsfaktor die Wärmekapazität. In der elektrischen Energie bedeutet die Spannung den Intensitätsfaktor, die elektrische Menge den Kapazitätsfaktor. In der chemischen Energie schließlich kann man die chemische Einheitsmasse, welche bei der großen Anzahl der verschiedenen Elemente mit ihren verschiedenen Atomgewichten nicht als eine Konstante definiert werden kann, sondern für die das Grammatom oder Grammolekül eines jeden Elementes genommen werden muß, als Kapazitätsfaktor ansprechen, während als Intensitätsfaktor das chemische Potential gilt, das ein Maß für die Affinität bedeutet, aber nicht chemisch meßbar ist. Nach diesen Definitionen kann man den zweiten Hauptsatz auch so aussprechen, daß man sagt, Energieumwandlungen treten nur bei nicht kompensierten Intensitätsunterschieden auf.

Bezeichnet man die gesamte Energie, die in einem System enthalten ist, mit U, so findet man, daß bei irgendwelchen Umwandlungen nur ein Teil dieser Gesamtenergie sich an der Umwandlung beteiligt und in äußere Arbeit verwandelbar ist. Diesen frei verwandelbaren Teil der Energie nennt man die freie Energie. Bezeichnet A die Aenderung der freien Energie, so gibt A—U die Aenderung der gebundenen Energie, d. h. die Differenz der Aenderungen von freier und gesamter Energie an (vgl. die Artikel „Energielehre", „Thermochemie" und „Chemische Theorieen").

2. Umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge. Zerstreuung (Dissipation) der der Energie. Der zweite Hauptsatz läßt sich in folgender Form aussprechen: Jeder Vorgang, der von selbst, freiwillig, ohne Zufuhr von Energie, verläuft, und nur ein solcher, ist imstande, ein gewisses Quantum äußerer Arbeit zu liefern. Umgekehrt be-

darf es der Zufuhr äußerer Arbeit, um einen freiwillig verlaufenden Vorgang rückgängig zu machen.

Läßt man bei möglichster technischer Vollkommenheit des Systems den Vorgang so verlaufen, daß in jedem Moment die treibende Kraft um einen ganz minimalen Betrag größer ist, als die zu überwindende Gegenkraft, so daß also bei einer geringfügigen Steigerung der Gegenkraft der Vorgang sich in umgekehrter Richtung abspielen würde, so wird dieser Prozeß umkehrbar oder reversibel geleitet, und bei einer derartigen umkehrbaren Leitung des Vorgangs findet die bestmögliche Energieausnutzung, die maximale Arbeitsleistung statt. Von dem Wege, auf dem das System vom Anfangs- in den Endzustand gebracht wird, ist die in maximo zu gewinnende Arbeit unabhängig.

Wie in den Kapiteln „Energielehre" und „Thermochemie" näher dargelegt wird, ist die Umwandlungsmöglichkeit der Wärme in eine andere Energieform auch bei vollkommener Umkehrbarkeit des Prozesses nur eine beschränkte; wenn nämlich die Wärmemenge Q von dem arbeitleistenden System bei der absoluten Temperatur T_1 aufgenommen wird und dieses sich am Ende des Prozesses auf der niedrigeren Temperatur T_2 befindet, kann überhaupt nur der Bruchteil $Q\frac{T_1-T_2}{T_1}$ in Arbeit umgewandelt werden. Es stellt also die Wärme eine unter den gewöhnlichen Bedingungen relativ wenig ausnutzbare Energieart dar.

In Wirklichkeit sind nun ideal umkehrbare Prozesse gar nicht zu verwenden, da ihr Ablauf unendlich lange Zeit erfordern würde; um brauchbare Geschwindigkeiten zu erhalten, muß also die treibende Kraft in jedem Augenblick nicht um einen unendlich kleinen, sondern um einen erheblichen Betrag größer sein, als die Gegenkraft, d. h., man muß, um Zeit zu gewinnen, Energie vergeuden, die in Reibungswärme oder dgl. übergeht. Man nennt diesen Verlust „Zerstreuung" der Energie.

In der Natur spielen sich zahlreiche Vorgänge in der Weise ab, daß die Unterschiede in der freien Energie sich überhaupt ohne entsprechende Arbeitsleistung ausgleichen, wobei in letzter Instanz Wärme entsteht. Während also bei den unvollkommen umkehrbaren Prozessen nur ein Teil der Energie zerstreut wird, findet hier eine quantitative „Zerstreuung" („Dissipation", „räumliche Vernutzung") der Energie statt; das ist z. B. der Fall bei der Diffusion, der Strahlung, der Leitung von Wärme und Elektrizität usw.

Da nun bei allen unter Dissipation verlaufenden Vorgängen der Wärmevorrat des Weltalls vermehrt wird, da ferner die Temperaturunterschiede sich durch Strahlung und Leitung ausgleichen, tritt eine ständige „Entwertung" der Energie ein; der Quotient aus Wärmemenge und Temperatur $\frac{Q}{T}$, die sogenannte Entropie strebt einem Maximum zu, d. h. das Weltall geht dem „Wärmetod" entgegen (vgl. dazu den Artikel „Energielehre").

3. Beziehungen der chemischen Energie zur mechanischen Energie. Mechanochemie. Die direkten Zusammenhänge zwischen chemischer und mechanischer Energie, die den gegenseitigen Uebergang der einen Art in die andere betreffen, ist ein Gebiet, das noch nicht in ein geschlossenes wissenschaftliches System gebracht ist. Wohl ist es oft leicht möglich, durch mechanische Erschütterungen chemische Reaktionen herbeizuführen, ebenso wie durch chemische Reaktionen vermöge ihrer explosiven Eigenschaften mechanische Wirkungen zu erzielen. Aber in beiden Fällen handelt es sich meistens nicht um einen direkten äquivalenten Uebergang der einen Energieform in die andere, sondern meist um Auslösungserscheinungen in Systemen, die sich nur im labilen Gleichgewicht befinden. Durch diese Auslösungserscheinungen wird zwar das stabile Gleichgewicht herbeigeführt, jedoch brauchen die Energiequanten, die der Auslösungsvorgang zur Verfügung stellt, in gar keinen quantitativen Beziehungen zu denjenigen Energiemengen zu stehen, die bei dem Uebergang vom labilen Gleichgewicht zum stabilen geliefert werden. Diese Verhältnisse betreffen besonders die Explosionslehre, in der die Bedeutung des mechanischen Impulses für das Freiwerden chemischer Energie und deren Umwandlung in mechanische dargestellt wird (vgl. den Artikel „Explosionen").

4. Beziehungen der chemischen Energie zur Wärmeenergie. Thermochemie. Jeder chemische Vorgang ist mit Wärmeproduktion oder Absorption verknüpft. Man nennt die bei einer Reaktion auftretenden Wärmeerscheinungen ihre Wärmetönung. Die Reaktionen mit positiver Wärmetönung heißen exotherme Reaktionen. Sie bedeuten eine Umwandlung chemischer Energie in Wärmeenergie. Diejenigen Reaktionen, welche unter Aufnahme von Wärme verlaufen und daher Wärmeenergie in chemische Energie umsetzen, heißen endotherme Reaktionen.

Alle Oxydationserscheinungen sind exotherm, daher zur Umwandlung chemischer Energie in Wärme geeignet. Synthetische

Prozesse verlaufen oft endotherm und führen daher zu Substanzen mit großem chemischem Energiereichtum, die befähigt sind, bei ihrer Zerlegung in die Komponenten, aus denen sie entstanden waren, wieder Wärme zu liefern. Diese Verhältnisse sind für die natürlichen Vorgänge und künstlichen Prozesse von größter Bedeutung. In der Natur bilden die Pflanzen die vornehmliche Stätte für Synthesen endothermer Art, die also unter Energieaufnahme verlaufen und Substanzen liefern, die vermöge ihres hohen Energiegehaltes bei der Oxydation im tierischen Organismus die für dessen Lebenserhaltung notwendige Wärme frei werden lassen.

Thermochemisch untersucht sind zunächst die Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Die Lösungswärme eines bestimmten Stoffes hängt außer von seiner chemischen Natur von der Menge des Lösungsmittels ab. Für die festen Körper sind verschiedene Möglichkeiten zu berücksichtigen. Falls ein Körper in keinerlei Verbindung mit dem Lösungsmittel tritt, ist die Lösungswärme negativ, weil bei dem Uebergang des festen Körpers in den gelösten Zustand, der so aufgefaßt werden kann, als wäre der Körper innerhalb des Lösungsmittels als Gas vorhanden, die Moleküle des ursprünglich festen Körpers in einen Zustand mit höherer kinetischer Energie, wie sie etwa den Gasen entspricht, übergehen. Um diesen Uebergang herbeizuführen, wird Energie verbraucht; daher verläuft der Vorgang endotherm. So lösen sich viele Salze unter Abkühlung im Wasser auf.

Man bezieht die thermochemischen Gleichungen immer auf ein Grammolekül des zu lösenden Körpers und schreibt z. B. für die Auflösung des Chlornatriums mit einem großen Ueberschuß von Wasser die Formel (NaCl, aq.) = —11,8 Cal. (eine große Kalorie = Cal. ist die Wärmemenge, die ausreicht, um 1 kg Wasser um 1^0 zu erwärmen; also Cal. = 1000 g-cal.).

Tritt der zu lösende feste Körper mit dem Lösungsmittel aber in Reaktion, so überwiegt oft die positive Wärmetönung derselben die negative Wärmetönung des eigentlichen Auflösungsvorganges. Z. B. lösen sich viele Substanzen in Wasser unter Hydratbildung und zeigen dadurch positive Wärmetönung; z. B. ($MgCl_2$, aq.) = 359 Cal., wobei 6 Moleküle Wasser gebunden werden.

Unter Verdünnungswärme versteht man diejenige Wärmetönung, die bei Konzentrationsabnahmen auftritt. Sie ist gleich der Differenz der den beiden Konzentrationen entsprechenden Lösungswärmen.

Aehnliche Ueberlegungen gelten für die Auflösungsvorgänge von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten, bei der gleichfalls die reine Auflösungswärme von derjenigen zu unterscheiden ist, die durch etwaige Reaktionen zwischen den beiden Flüssigkeiten bedingt ist. Bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten sind zwei Fälle zu unterscheiden. Löst sich das Gas bei bestimmter Temperatur proportional dem Druck, d. h. tritt es in keinerlei chemische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, so ist überhaupt keine meßbare Wärmetönung zu konstatieren. Beruht aber die Absorption des Gases auf chemischen Wirkungen, so spielt der Druck, unter dem das Gas steht, nur eine nebensächliche Rolle. Die durch die chemischen Wirkungen veranlaßte Wärmetönung ist positiv (vgl. die Artikel „Lösungen" und „Thermochemie" und über Schmelz- und Verdampfungswärme die Artikel „Chemische Vorgänge", „Aggregatzustände" und „Thermochemie").

Eine große Bedeutung besitzen die Bildungswärmen, welche allgemein als Reaktionswärmen definiert werden können. Die Anzahl der thermochemisch untersuchten Reaktionen ist ungemein groß und umschließt sowohl anorganische wie organische Prozesse. Die wichtigsten Reaktionsklassen, die auch am genauesten untersucht worden sind, sind die Reduktions- und Oxydationsvorgänge, von denen die letzteren besonders für die Kohlenstoffchemie und für die Biologie (Ernährung usw.) von großer Bedeutung sind (vgl. die Artikel „Thermochemie", „Nahrungsmittel", „Verbrennung" usw.).

5. Beziehungen der chemischen Energie zur elektrischen Energie. Elektrochemie. 5a) Grundtatsachen. Die Elektrochemie beschäftigt sich mit dem Zusammenhang der chemischen und elektrischen Energie und den Uebergängen der einen Energieform in die andere. Man unterscheidet als Faktoren der elektrischen Energie den Kapazitätsfaktor, die elektrische Menge, und den Intensitätsfaktor, die elektromotorische Kraft oder Spannung Als Maß der ersteren benutzt man die in bestimmter Zeit hervorgerufene Veränderung eines vom Strome durchflossenen Gebietes. Je nachdem der Stromdurchgang ohne oder mit Zersetzung bezw. stofflicher Veränderung des Stromgebietes stattfindet bezeichnet man dasselbe als aus Leitern erster oder zweiter Klasse bestehend. Zu den unveränderlichen Leitern erster Klasse gehören alle Metalle und die Kohle. Zu den Leitern zweiter Klasse gehören die Lösungen von Salzen, Basen und Säuren, sowie geschmolzene Salze und hoch erhitzte Metalloxyde.

Die Leiter zweiter Klasse nennt man auch Elektrolyte, die mithin den Gegenstand der Elektrochemie bilden.

5b) Die Ionen. Die Elektrolyte sind dadurch ausgezeichnet, daß sie in Lösung, zumal in wässeriger Lösung, in elektrisch geladene Spaltprodukte dissoziieren, die Ionen. Ueber die Natur ihrer elektrischen Ladung und ihre chemische Zusammensetzung unterrichtet die Elektrolyse, d. h. die Zersetzung durch den elektrischen Strom. Bezeichnet man das Metallstück oder die Elektrode, welche dem Elektrolyten den positiven Strom zuführt, als Anode, so gelangen an diese nach dem elektrostatischen Grundgesetz, laut welchem sich die ungleichnamigen Elektrizitäten anziehen, die negativ geladenen Ionen oder Anionen. Zu ihnen gehören die Halogene, der Sauerstoff und die Säurereste, die übrig bleiben, wenn man aus einer Säure das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom abspaltet. Die Elektrode, die dem Elektrolyten die negative Elektrizität zuführt, heißt Kathode. Zu ihr gelangen also die positiv geladenen Ionen, wie Wasserstoffion und die Metallionen.

Da man auf Grund der Erscheinungen des osmotischen Druckes folgern muß, daß sich die Ionen schon vor dem Durchgang des elektrischen Stromes in der Flüssigkeit befinden, so ist man zu der Folgerung gelangt, dem Lösungsmittel selbst eine dissoziierende Kraft gegenüber den Elektrolyten zuzuschreiben. Man nennt diese Lehre die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation (vgl. die Artikel „Ionen“ und „Dissoziation, elektrolytische Dissoziation“).

5c) Das Faradaysche Gesetz. Wenn man die elektrische Zersetzung eines Elektrolyten dadurch zustande bringt, daß man zwei Elektroden in die Flüssigkeit taucht, so tritt die Frage auf, in welchem quantitativen Zusammenhang der Grad der Zersetzung bei verschiedenen Elektrolyten mit der angewandten elektrischen Energie steht. Zur Beantwortung dieser Frage bedient man sich der Eigenschaft des elektrischen Stromes, in allen Teilen des von ihm durchflossenen Gebietes dieselbe Intensität zu besitzen. Läßt man also einen und denselben elektrischen Strom etwa durch eine Silbersalz-, dann durch eine Kupfersalz-, schließlich durch eine Zinnsalzlösung und durch verdünnte Schwefelsäure fließen, so durchströmt sämtliche Flüssigkeiten die gleiche Elektrizitätsmenge, deren Betrag in Coulombs festgestellt werden kann. Dabei ergibt sich folgendes Resultat: „Die bei Anwendung gleicher Intensitäten und gleicher Zeiten an den Elektroden zur Abscheidung gelangenden Ionen stehen im Verhältnis ihrer Aequivalentgewichte.“ Derselbe Strom, der 1 mg Wasserstoff zur Abscheidung bringt, schlägt 108 mg Silber, $^{63}/_{2}$ mg Kupfer und $^{119}/_{4}$ mg Zinn nieder.

Dieses Faradaysche Gesetz kann auch so formuliert werden: Um ein Grammäquivalent Ionen zur Abscheidung zu bringen, ist stets ein und dieselbe Elektrizitätsmenge notwendig. Die Größe der elektrischen Ladung der Ionen selbst kann man mit Hilfe dieses Gesetzes dadurch ermitteln, daß man feststellt, welche Elektrizitätsmenge den Elektroden zugeführt werden muß, um gerade ein Grammäquivalent Ionen zur Abscheidung zu bringen. Die gleiche Elektrizitätsmenge muß an dem Grammäquivalent Ionen gehaftet haben, da es durch die zugeführte Elektrizitätsmenge gerade elektrisch neutralisiert und als elektrisch neutrale Substanz abgeschieden wird. So ergibt sich, daß die Ladung eines Grammäquivalentes Ionen 96540 Coulomb beträgt.

Durch das Faradaysche Gesetz ist es mithin möglich, die Elektrizitätsmenge, d. h. die für eine bestimmte Versuchsdauer aufzuwendende Stromstärke zu berechnen, die erforderlich ist, um irgend einen chemischen Effekt zu erzielen. Der zweite Faktor, die elektromotorische Kraft, muß die entstehende elektromotorische Gegenkraft der Polarisation (s. den Artikel „Elektrochemie“) übertreffen.

5d) Die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte beruht auf der von den Elektroden ausgeübten Anziehung auf die Ionen. Die hierdurch veranlaßte gerichtete Wanderung der Ionen ist identisch mit der Leitfähigkeit. Ein Maß der Leitfähigkeit bietet die von einem Elektrolyten in einer bestimmten Zeit transportierte elektrische Menge, die lediglich an den Ionen haftet und für jedes Grammäquivalent den gleichen Wert besitzt.

Praktisch definiert man als Leitfähigkeit den reziproken Wert des Widerstandes, gemessen in Ohm bei einer Entfernung der Elektroden von 1 cm und einer Elektrodenoberfläche von 1 qcm.

Die Ionen wandern unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes mit ungleicher, von der chemischen Natur der Ionen abhängiger Geschwindigkeit. Diese Wanderungsgeschwindigkeit ist identisch mit der Leitfähigkeit der einzelnen Ionen, so daß sich die Leitfähigkeit eines Elektrolyten aus zwei Summanden zusammensetzt, der Leitfähigkeit oder Wanderungsgeschwindigkeit des Kations und der des Anions. Da die elektrolytische Dissoziation mit steigender Verdünnung wächst, so kann man ein Grammäquivalent irgendeines Elektrolyten leicht in

einer solchen Menge Wasser auflösen, daß die Dissoziation praktisch eine vollkommene ist. Dann ist die Leitfähigkeit Λ_∞ gleich der Summe der Leitfähigkeiten der beiden Ionen λ_A und λ_K. Ist hingegen die Konzentration eine derartige, daß nur ein Bruchteil a in Ionen dissoziiert ist, so kann auch die Leitfähigkeit Λ nur gleich $a\Lambda_\infty$ sein. Daraus folgt $a=\Lambda:\Lambda_\infty$ (vgl. den Artikel „Elektrolytische Leitfähigkeit").

5e) Elektromotorische Kräfte (Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie). Werden zwei verschiedene Metalle in die Lösung eines Elektrolyten getaucht, oder bringt man zwei Stücke desselben Metalls in verschiedene Elektrolytlösungen oder auch in verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyten, so entsteht bei äußerer metallischer Verbindung der beiden Metallstücke ein elektrischer Strom. Man nennt derartige Kombinationen galvanische Elemente oder Ketten (vgl. den Artikel „Galvanische Ketten"). Sie stellen die Apparate dar, die der Umwandlung der chemischen Energie in die elektrische dienen. Die Entstehung des elektrischen Stromes ist auf die Ausbildung von Potentialdifferenzen oder elektromotorischen Kräften, die an den beiden Metallstücken, den Polen oder Elektroden, ihren Sitz haben, zurückzuführen (vgl. den Artikel „Potential, elektrochemisches Potential").

Es gibt zwei verschiedene Theorien, die der Beschreibung dieser Erscheinungen dienen. Die von Helmholtz gegebene energetische Theorie beruht auf der Annahme, daß die Wärmetönung der sich im Elektrolyten während der Stromerzeugung abspielenden Reaktion das Maß für die gewinnbare elektrische Energie darstellt. Da die elektrische Energie durch das Produkt aus elektromotorischer Kraft E und Elektrizitätsmenge J gegeben ist, so besteht für den Fall der vollständigen Umwandlung der Reaktionswärme Q in elektrische Energie die Beziehung $Q=k.E.J$, wobei k das elektrische Wärmeäquivalent bedeutet, falls die Wärme in Calorien, die elektrische Energie in Volt-Coulomb ausgedrückt wird. Für den Fall, daß nicht die gesamte Wärmemenge in elektrische Energie umwandelbar ist, sondern ein Teil derselben der Temperaturerhöhung des Elementes dient, ist die elektrische Energie um einen bestimmten Betrag geringer, als der Wärmetönung der Reaktion entspricht. Für den Fall aber, daß außer der Reaktionswärme auch ein Teil der in dem Element sitzenden Wärme in elektrische Energie verwandelt wird, so daß sich das Element abkühlt, ist der Betrag der elektrischen Energie um einen bestimmten Wert größer, als der Wärmetönung entspricht. Das für diese beiden Fälle erforderliche Zusatzglied der Gleichung hat die gleiche Form: $q=k.T\frac{dE}{dT}.J$. Hierbei bedeutet q die Wärme in Calorien, k das Wärmeäquivalent der elektrischen Arbeitseinheit $=0{,}239$ cal., T die Temperatur des elektrischen Elementes in absoluter Zählung, $\frac{dE}{dT}$ die Zunahme der elektromotorischen Kraft für eine Temperaturerhöhung von 1^0 C, J die Elektrizitätsmenge.

Im ersten Fall hat dieses Zusatzglied negatives, im zweiten Fall positives Vorzeichen. Die Gesamtgleichung

$$EJ=Q\pm q$$

sagt also aus, daß nur dann die Hypothese der Gleichheit von chemischer und elektrischer Arbeit streng richtig ist, wenn die elektromotorische Kraft des Elementes unabhängig von der Temperatur ist. Dann wird nämlich $q=0$, so daß das Zusatzglied verschwindet.

Die zweite von Nernst aufgestellte osmotische Theorie der elektromotorischen Kräfte beruht auf der Vorstellung, daß von den Elektroden aus positiv geladene Metallionen vermöge einer den Metallen eigentümlichen und durch ihre chemische Natur bedingten „Lösungstension" in den Elektrolyten übertreten, wobei das Metall negativ elektrisch zurückbleiben muß. Dieser Prozeß der Ionenentsendung dauert so lange, bis der elektrostatische und osmotische Gegendruck der gelösten Metallionen der Lösungstension des Metalles das Gleichgewicht hält. Waren in dem Elektrolyten schon vor Eintauchen des Metalles Ionen des gleichen Metalles vorhanden, so daß ihr osmotischer Druck die Lösungstension des Metalles übertrifft, so scheiden sich nunmehr auf dem Metalle solange positive Ionen ab, bis abermals das Gleichgewicht erreicht ist. Dadurch wird das Metall positiv und die Flüssigkeit negativ elektrisch. Bringt man nun zwei Metalle, deren elektrische Ladungen durch geeignete Wahl der chemischen Natur der Metalle oder der Elektrolyten verschieden sind, in äußere leitende Verbindung, so wird der Gleichgewichtszustand wieder gestört, indem die verschiedenen Elektrizitäten sich in der Verbindung ausgleichen. Es fließt dann ein elektrischer Strom durch dieselbe hindurch, der aufrecht erhalten wird, da das Bestreben, den elektrostatisch-osmotischen Gleichgewichtszustand wiederherzustellen, andauert, d. h. es entsteht ein kontinuierlicher elektrischer Strom. Um die elektromotorischen Kräfte mit Hilfe dieser Anschauungen zu

berechnen, ist zu erwägen, daß als die zur Herstellung des osmotischen Gleichgewichts erforderliche Arbeit diejenige charakterisiert werden kann, welche ausreicht, um entweder gelöste Ionen mit einem bestimmten osmotischen Druck auf den durch die Lösungstension des Metalles definierten Druck zu bringen, oder umgekehrt, um einen Lösungsdruck von bestimmter Größe auf den osmotischen Druck gelöster Ionen zu bringen. Bei der Annahme, daß diese osmotische Gleichgewichtsarbeit vollständig in elektrische Energie umwandelbar ist, ergibt sich unter Anwendung der Prinzipien der Gasgesetze auf den osmotischen Druck p und die elektrische Lösungstension P für den Potentialsprung an einer Elektrode bezogen auf den Transport eines Grammions von der Wertigkeit n_e bei 17° C die Formel:

$$E = \frac{0,0575}{n_e} \log \frac{P}{p}.$$

Für die Helmholtzsche Formulierung ist die Kenntnis der Wärmetönung der chemischen Prozesse erforderlich, während die Nernstsche Formel nur die Kenntnis der Verhältnisse der Lösungstensionen und der Ionenkonzentrationen voraussetzt. Näheres hierüber in den Artikeln „Potential" (Elektrochemisches Potential) und „Galvanische Ketten".

Bei der Herstellung galvanischer Elemente kommt es also darauf an, die Verhältnisse an den Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeit für die beiden Elektroden so zu wählen, daß möglichst große Potentialdifferenzen gebildet werden. Galvanische Elemente, welche solche bereits durch die Anordnung gegebenen Bedingungen zur Stromerzeugung ausnutzen, nennt man primäre. Ein Beispiel für dieselben bildet das Daniellsche Element, bei dem Kupfer in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer und Zink in eine Lösung von verdünnter Schwefelsäure getaucht wird. Diese Anordnung besitzt eine elektromotorische Kraft von etwa 1,1 Volt.

Während die primären Stromquellen durch die Anwendung ungleicher Berührungsstellen an den Elektroden charakterisiert sind, wird bei den sogenannten sekundären Elementen die elektromotorisch wirksame Verschiedenheit an den Elektroden erst durch Anwendung eines elektrischen Stromes erzielt. Die durch diese Verschiedenheit bedingten elektromotorischen Kräfte versuchen den Effekt der Elektrolyse wieder rückgängig zu machen, indem sie einen Sekundärstrom veranlassen, dessen Richtung und Wirkung dem ursprünglichen Strom entgegengesetzt sind. Man nennt einen solchen sekundären Strom den Polarisationsstrom. Er findet seine wichtigste wissenschaftliche und technische Verwertung in den Akkumulatoren.

Bei den Bleiakkumulatoren werden durch den sogenannten primären Strom zwei in Schwefelsäure tauchende Bleiplatten, die sich durch Einwirkung der Säure mit einer feinen Schicht Bleisulfat überziehen, so verändert, daß an der negativen Elektrode eine Bleioberfläche entsteht, an der positiven Elektrode sich Bleisuperoxyd bildet. Durch den sekundären oder Polarisationsstrom wird dieser Vorgang wieder rückgängig gemacht, so daß nach Erschöpfung des sekundären Stromes, nach der sogenannten Entladung, der Akkumulator durch erneute Ladung wieder in den stromliefernden Zustand gebracht werden muß.

Außer dem Bleiakkumulator gehört noch das Kupronelement zu den sekundären Elementen. Zink und Kupferoxydul tauchen in Natronlauge. Durch die Entladung wird Zink als Zinkhydroxyd gelöst, während das Kupferoxydul zu metallischem Kupfer reduziert wird und durch erneute Oxydation, die in diesem Fall an der Luft ohne primären Strom herbeigeführt werden kann, aufs neue in Kupferoxydul verwandelt wird.

Endlich ist noch der Jungner-Edison-Akkumulator zu erwähnen, der aus Nickelsuperoxyd und Eisen in Kalilauge besteht. Der Sekundärstrom verwandelt die Elektroden in Nickel und Eisenhydroxyd, der Ladestrom regeneriert die ursprünglichen Verhältnisse. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes beträgt etwa 1,26 Volt (vgl. den Artikel „Galvanische Ketten").

5f) Umwandlung elektrischer Energie in chemische Energie. Die Umwandlung der elektrischen Energie in chemische Energie bildet das Gebiet der angewandten Elektrochemie, die hauptsächlich den Vorgang des Ionentransportes und der Ionenentladung verwertet. In der wissenschaftlichen Chemie verwendet man die Eigenschaft des Stromes, Metallsalzlösungen unter Abscheidung des Metalls, das an die negative Elektrode gelangt, zu zerlegen, zur quantitativen Analyse der Metallsalze.

Die Eigenschaft vieler wässeriger Lösungen, wie z. B. der Schwefelsäure, unter Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt zu werden, läßt sich nicht nur zur Darstellung der Gase benutzen, sondern auch verwerten, um diese Gase mit anderen im Elektrolyten gelösten Substanzen, zu verbinden. Diese Art der elektrischen Reduktionswirkung (Wasserstoffwirkung) und Oxydationswirkung (Sauerstoffwirkung) besitzt für die anorganische wie für die organische

Chemie gleich große Wichtigkeit. Auch kann man die an der Anode auftretenden Halogene in der elektrolytischen Zelle zu direkten Substitutionen verwenden.

Die technische Anwendung der Elektrochemie bezieht sich auf ähnliche Fragen, wie die wissenschaftliche, nur ist das Bild durch die Größe der Dimensionen und die Art des praktischen Zieles ein anderes. Die Elektrolyse der Metallsalzlösungen wird in der Galvanostegie benutzt, um unedle Metalle mit edlen Metallen zu überziehen, indem man erstere als Kathoden in Lösungen von Gold-, Silber- oder Platinsalzen usw. benutzt. Da die an die positive Elektrode gelangenden Ionen, wie etwa das Chlor der Salzsäure u. a. die Eigenschaft besitzen, viele Metalle zu lösen, so kann man auch durch Elektrolyse Metalle in Lösung bringen und im gereinigten Zustande an der negativen Elektrode wieder niederschlagen. So wird im allergrößten Maßstabe das reine Kupfer aus dem Rohkupfer dargestellt. Zu künstlerischen Zwecken, zu Vervielfältigungszwekken im Buchdruckereigewerbe findet sowohl die elektrische Auflösung der Metalle wie ihre Abscheidung ausgedehnte Anwendung.

Auch die technische Verwertung der Elektrolyse der geschmolzenen Salze ist von Bedeutung. Der chemische Vorgang der Zersetzung ist der gleiche, wie bei den Lösungen, nur gestattet das Fehlen des Wassers, auch solche Metalle direkt zu gewinnen, welche mit Wasser reagieren. So gelang es erst mit Hilfe der Elektrolyse, aus geschmolzenen Natriumsalzen oder Natriumhydroxyd das metallische Natrium herzustellen, und ebenso ist die Darstellung des Kaliums, des Kalziums, des Aluminiums nur aus den geschmolzenen Salzen möglich. Zur Ausführung dieser Elektrolysen bedient man sich solcher Apparate, in welchen die durch Anwendung starker Ströme erzeugte Wärme benutzt werden kann, um das Schmelzen der Metallsalze herbeizuführen und zu erhalten.

Die durch starke Ströme im Lichtbogen erzeugten hohen Temperaturen werden im elektrischen Ofen zur Ausführung solcher Reaktionen verwertet, welche sich erst bei extrem hohen Hitzegraden abspielen. Hierzu gehört die Darstellung der Karbide, wie die des Kalziumkarbids und Siliciumkarbids oder Karborundums. Auch die Reduktion sehr schwer reduzierbarer Metalloxyde läßt sich im elektrischen Ofen leicht erzielen. Ferner ist es gelungen, unter gleichzeitiger Mitwirkung hoher Drucke, den amorphen Kohlenstoff aus Eisen zu Diamant umzukristallisieren (vgl. auch die Artikel „Elektrochemie" und „Präparative Arbeiten").

6. Beziehungen der chemischen Energie zur strahlenden Energie. Photochemie. Zu der strahlenden Energie gehört außer dem Licht eine Reihe anderer, erst in neuerer Zeit bekannt gewordener Energieformen, wie die Röntgenstrahlen und die Kathodenstrahlen, die in luftleeren Glasgefäßen bei Durchgang der Elektrizität erzeugt werden, die Strahlen des Radiums und die anderer radioaktiver Metalle. Alle diese Strahlen zeigen eine mehr oder minder starke chemische Wirkung, die oft darin besteht, daß Prozesse, die sich im Dunkeln abspielen, beschleunigt werden, oder daß Reaktionen eintreten, die ohne Bestrahlung überhaupt ausbleiben, oder daß chemische Vorgänge im Lichte in entgegengesetzter Richtung verlaufen wie im Dunkeln. Während die zuerst genannten Prozesse als „arbeitleistend" anzusehen sind, haben wir es bei der zuletzt angeführten Klasse photochemischer Vorgänge mit „arbeitspeichernden" Reaktionen zu tun, die also gegen die chemischen Kräfte verlaufen, so daß das Endsystem einen größeren Energieinhalt hat, als das lichtempfindliche Ausgangssystem; derartige Prozesse sind natürlich von ganz besonderer Wichtigkeit (siehe unten „Assimilation"). Es ist aber wahrscheinlich, daß der primäre, nicht faßbare Vorgang bei „arbeitleistenden" Photoreaktionen in Wirklichkeit auch arbeitspeichernden Charakter hat.

Die wichtigste Strahlungsquelle ist die Sonne, deren verschieden gefärbte Strahlen eine verschiedene chemische Wirksamkeit besitzen. Die roten Strahlen des Spektrums liefern hauptsächlich Wärme, ihre chemische Wirksamkeit ist meist nur gering. Als die chemisch wirksamsten Strahlen erweisen sich im allgemeinen die violetten und die jenseits des Violetten liegenden unsichtbaren Strahlen, die ultravioletten.

Die technisch wichtigste Anwendung der Photochemie bietet die Photographie. Sie beruht auf der großen Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, speziell des Silberbromids, das nach Maßgabe der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes zersetzt wird (näheres siehe im Artikel „Photochemie").

Der bedeutendste natürliche photochemische Prozeß spielt sich bei der Entwickelung der Pflanzen ab. Die Entstehung des Zuckers und der Stärke vollzieht sich unter der Einwirkung der Lichtstrahlen; die Pflanze vermag in ihren grünen Teilen aus der Kohlensäure der Luft und aus Wasser die Kohlenhydrate aufzubauen (Kohlensäureassimilation), wobei sie die Lichtstrahlen als Energiequelle benutzt. Bei dem Prozeß der Assimilation spielt das Chlorophyll, der Pflanzenfarbstoff, eine bedeutsame Rolle

Der Assimilationsvorgang tritt nämlich am reichlichsten unter der Einwirkung der roten und gelben Sonnenstrahlen ein (vgl. den Artikel „Photosynthese").

Von weiteren photochemischen Reaktionen seien die folgenden genannt. Einzelne Elemente, wie Schwefel und Phosphor, verändern sich unter der Einwirkung des Lichtes. Der Phosphor geht aus der weißen giftigen Form in die rote, ungiftige Modifikation über; der Schwefel ändert seine Formart. Das dem Schwefel nahestehende Element Selen zeigt die Eigenschaft, unter der Einwirkung des Lichtes seinen elektrischen Widerstand zu verändern, und bei Unterbrechung der Belichtung den ursprünglichen Widerstand wieder anzunehmen. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Entwickelung der Fernphotographie usw.

Eine wichtige Lichtreaktion ist ferner die Bildung der Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. Während diese beiden Gase im Dunkeln äußerst langsam reagieren, wird die Reaktion durch Bestrahlung bis zur Explosion gesteigert (Chlorknallgas).

Um die chemische Wirksamkeit der Lichtintensität zu messen, gebraucht man Apparate, die als Aktinometer bezeichnet werden. Ihr Prinzip beruht auf der Messung des chemischen Effekts bei Bestrahlung mit einer bestimmten Lichtquelle während einer bestimmten Zeit. Man unterscheidet je nach den zur Messung verwandten Reaktionen Chlorsilberaktinometer, Chlorknallgasaktinometer u. a.

Das photochemische Grundgesetz sagt aus, daß bei jeder chemischen Lichtwirkung ein Teil der in das System eindringenden Strahlung absorbiert und chemisch umgewandelt werden muß (v. Grotthuß, Draper). Die Diskussion der weiteren Gesetzmäßigkeiten, deren Ergründung zum Teil noch in der Entwickelung begriffen ist, erfolgt im Artikel „Photochemie".

Die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen, der Radiumstrahlen und anderer in der letzten Zeit erst genauer studierten Strahlenarten, ist noch nicht so weit erforscht, um bestimmte Gesetze erkennen zu lassen.

Als Umkehrung der bisher beschriebenen Vorgänge erscheinen diejenigen, bei welchen die chemischen Umsetzungen die Veranlassung zum Auftreten von strahlender Energie sind. Hierher gehören nicht die Prozesse, die durch die Entwickelung großer Wärmemengen das reagierende System auf hohe Temperaturen bringen, mit denen Lichterscheinungen verbunden sind, sondern nur solche, bei denen die chemische Energie ohne Zwischenstufe in strahlende Energie übergeht. Ein derartiger unmittelbarer Uebergang, Chemilumineszenz genannt, wird bei einigen einfachen oder komplizierteren Vorgängen beobachtet, so bei der Kristallisation des Arsentrioxyds, des Bariumchlorats u. a. („Kristallolumineszenz"), bei der langsamen Oxydation des Phosphors („Chemilumineszenz" im engeren Sinne) usw. Auch das Leuchten der Johanniskäfer und von faulendem Fleisch usw. gehört hierher (vgl. die Artikel „Lumineszenz" und „Photochemie").

7. Messung der energetischen Größen und deren gegenseitige Beziehungen. Mit Hilfe des Gesetzes von der Erhaltung und der Umwandlung der Energie lassen sich die für die einzelnen Energieformen gewählten Maße in Vergleich setzen, wenn man die Aequivalentfaktoren kennt, die die einzelnen Maße verbinden. Da ein direktes Maß für die chemische Wirkung nicht besteht, so hat man dafür die Wärmetönung und die bei chemischen Reaktionen unter gewissen Bedingungen auftretende elektrische Energie verwertet. Bei Explosionsreaktionen ist man häufig in der Lage, ihren Energiewert im mechanischen Maße festzustellen. Man kann dann stets mit Hilfe des mechanischen und elektrischen Wärmeäquivalents die Energieumwandlungen, welche die chemische Reaktion begleiten, schließlich in einem einzigen Maße ausdrücken, welches meistens die Calorie ist.

Aus der Auflösung der einzelnen in Betracht kommenden Energieformen in ihre Faktoren geht hervor, um welche Größen es sich hier handelt.

a) Wärmeenergie = Temperatur × Wärmekapazität. Die Temperatur wird mittels der thermometrischen Methoden, die Wärmekapazität kalorimetrisch bestimmt (vgl. die Artikel „Thermometrie" und „Kalorimetrie"). Bei konstanter Temperatur entspricht die kalorimetrisch ermittelte Wärmemenge der Aenderung der inneren Energie bei chemischen Reaktionen, falls die äußere Arbeit gleich Null ist und andere Energieformen nicht auftreten. Die Messung der Wärmemenge beruht auf dem Prinzip der Bestimmung der an einer bekannten Menge Wasser von bekannter Temperatur auftretenden Temperaturänderung, welche durch die abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge verursacht wird. Als Einheit der Wärmemenge ist die Calorie (g-cal.) definiert, d. h. die Wärmemenge, welche ausreicht, um ein Gramm Wasser um 1^0 C zu erwärmen. Näheres siehe in den Artikeln „Thermochemie", „Thermometrie", und „Kalorimetrie".

b) Elektrische Energie = Elektrizitäts-

menge × Potential. Die Elektrizitätsmenge wird in Coulomb ermittelt. Ein Coulomb ist die durch einen Strom von 1 Ampère in 1 Sekunde durch den Querschnitt eines Leiters transportierte Elektrizitätsmenge (1 Coulomb scheidet aus einer Silberlösung 1,118 mg Silber aus). Man benutzt zur Ermittelung der Elektrizitätsmenge die auf chemischen oder elektromagnetischen Prinzipien beruhenden Ampèremeter. Als Einheit des Potentials gilt diejenige elektromotorische Kraft, die gerade ausreicht, um durch einen Leiter vom Widerstande eines Ohm (Einheit des Widerstandes) in einer Sekunde ein Coulomb zu treiben, das Volt. Es wird durch die elektromagnetischen Voltmeter gemessen oder elektrometrisch oder galvanometrisch durch Vergleich der zu messenden elektromotorischen Kraft mit Normalelementen durch Kompensationsmethoden bestimmt (vgl. die Artikel „Galvanische Ketten“, „Elektrischer Strom“ und „Elektrische Spannung“). Als Einheit der elektrischen Energie gilt das Voltcoulomb = 1 Volt × 1 Coulomb.

c) Die strahlende Energie wird in ihren Beziehungen zur chemischen Energie lediglich aus dem Betrage ihrer chemischen Wirksamkeit bestimmt, durch die Aktinometrie. Die Apparate zur Messung der radiochemischen Strahlungsintensität nennt man Aktinometer. Sie beruhen auf der Feststellung des Betrages der in bestimmten Zeiten unter der Strahlungswirkung eintretenden chemischen Umsetzungen. Nach der Wahl der Reaktionen unterscheidet man Chlorknallgasaktinometer, Chlorsilberaktinometer (photographische Messung), Quecksilberoxalataktinometer usw. Die elektrochemischen Aktinometer beruhen auf der Tatsache, daß zwischen chlorierten oder jodierten Silberelektroden, oxydierten Kupferelektroden u. a. in geeigneten Eektrolyten eine elektromotorische Kraft auftritt, wenn eine Elektrode belichtet wird. während die andere im Dunkeln gehalten wird (vgl. den Artikel „Photochemie“).

d) Die mechanische Energie benutzt als Einheit das Kilogrammeter, d. h. diejenige Arbeit, die geleistet wird, wenn das Gewicht eines kg von der Erdoberfläche auf 1 m gehoben wird, oder die gewonnen wird, wenn 1 kg aus der Höhe von 1 m auf die Erdoberfläche fällt.

Da die Umwandlung dieser Energieen in die chemische vollständig oder teilweise möglich ist, so lassen sich aus dem 1. Hauptsatz der Energetik mit Hilfe der Aequivalente quantitative Beziehungen herleiten. Bei der vollständigen Umsetzung eines Kilogrammeters in Wärme ist festgestellt worden, daß

$$1 \text{ g-cal} = 0{,}426 \text{ Meterkilogramm}$$

ist. Man nennt 0,426 das mechanische Wärmeäquivalent:

Ferner ist

$$1 \text{ g-cal} = 4{,}18 \text{ Voltcoulomb},$$

wobei 4,18 das elektrische Wärmeäquivalent ist.

Mit Hilfe dieser Faktoren läßt sich also der elektrische, mechanische oder thermische Arbeitsbetrag einer chemischen Reaktion in den Maßen der drei Energieformen ohne weiteres angeben, wenn die Umwandlung der Reaktion in eine Energieform quantitativ festgestellt ist. Besonders wichtig ist diese Möglichkeit für den Fall, daß aus der Wärmetönung der maximale elektrische oder mechanische Effekt (z. B. Muskelarbeit aus der Verbrennungswärme der Nahrungsmittel) abgeleitet werden soll.

Für die strahlenden Energiearten sind derartige einfache quantitative Beziehungen zu den anderen Energien noch nicht ermittelt.

Näheres über die energetischen Größen und ihre Aequivalenzbeziehungen siehe im Artikel „Chemische Einheiten“.

8. Ausnutzung der chemischen Energie. Die freie Energie freiwillig verlaufender chemischer Vorgänge bildet die Hauptquelle aller Arbeitsleistungen in Maschinen und Organismen; und zwar sind es fast ausschließlich exotherm verlaufende Reaktionen vom Typus der Oxydationsvorgänge, die jene Quellen darstellen, indem die Verbrennungswärme in mechanische Energie umgesetzt wird. Der zweite Hauptsatz in seiner oben (Abschnitt 2) spezialisierten Fassung gibt den theoretischen Wirkungsgrad oder ökonomischen Koeffizienten

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(A=in Arbeit umgewandelte Wärmemenge) des Umsatzes; in Wirklichkeit wird auch bei den besten Maschinen infolge „Zerstreuung“ (s. oben 2) dieser Wirkungsgrad bei weitem nicht erreicht. Ganz unvergleichlich viel günstiger sind die ökonomischen Koeffizienten bei Energieumwandlungen, die nicht Wärme umsetzen, z. B. bei der Arbeitsleistung von Dynamomaschinen, von Akkumulatoren usw. Auch die auf noch nicht genügend bekanntem Wege verlaufende Umwandlung der chemischen Energie der Nahrungsmittel in mechanische usw. Energie hat einen relativ günstigen Wirkungsgrad (vgl. die Artikel „Energielehre“, „Thermochemie“, „Nahrungsmittel“ usw.).

Literatur. *S. Arrhenius, Theorien der Chemie. Leipzig 1906.* — *F. Auerbach, Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. Leipzig 1906.*

— *H. v. Jüptner, Chemische Technologie. Leipzig-Wien 1906.* — *W. Löb, Einführung in die chemische Wissenschaft. Leipzig 1909.* — *Derselbe, Grundzüge der Elektrochemie. Leipzig 1910.* — *W. Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1908.* — *W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1893 bis 1902.* — *Derselbe, Entwickelung der Elektrochemie. Leipzig 1910.* — *Derselbe, Der Werdegang einer Wissenschaft. Leipzig 1908.* — *J. H. vant Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1898 bis 1900.* — *E. Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Berlin 1906.*

W. Löb.

Chemische Formeln.

1. Einleitung. 2. Die empirische Formel. 3. Die empirische Molekularformel. 4. Die Konstitutionsformel. 5. Die Stereoformel. 6. Die Koordinationsformel.

1. Einleitung. Unsere heutigen Formeln der chemischen Verbindungen beruhen auf der Atom- und Molekulartheorie, nach der man annimmt, daß sich die Körper aus kleinen, diskreten, unter sich gleichartigen Massenteilchen, den Molekülen, aufbauen, die ihrerseits aus vorläufig nicht weiter teilbaren Quanten der einzelnen Elemente, den Atomen, bestehen (vgl. die Artikel „Atomlehre“, „Molekularlehre“ und „Chemische Verbindungen“). Ostwald hat versucht, die chemischen Formeln des theoretischen Gewandes zu entkleiden und sie rein empirisch als Zusammenfügungen passend ausgesuchter Verbindungsgewichte der Elemente aufzufassen; auf diese Deutung sei hier verwiesen.

Durch die Analyse einer Verbindung erhalten wir zunächst ihre empirische Formel; sie gibt uns an, in welchem Zahlenverhältnis die einzelnen Atomarten im Molekül der Verbindung stehen. Soll außerdem aus der Formel ersichtlich sein, wie groß die absolute Zahl der einzelnen Atome im Molekül ist, so erweitern wir die empirische Formel zur empirischen Molekularformel, welche uns demnach anzeigt, aus welchen Atomen der Zahl und Art nach das Molekül der Verbindung besteht. Berücksichtigen wir ferner in unseren Symbolen die gegenseitigen Bindungen der Atome, so kommen wir zur Konstitutionsformel, aus der dann durch Hinzuziehung räumlicher Verhältnisse die Stereoformel wird. Neuerdings versucht man auch die Bewegungen der Atome im Molekül in der Formel zum Ausdruck zu bringen und gelangt so zur Motoformel. Eine besondere Art von Konstitutions- und Stereoformeln, deren Aufstellung der neuesten Phase der Entwickelung der theoretischen Chemie angehört, bilden die Koordinationsformeln (vgl. die Artikel „Konstitution“, „Isomerie“ und „Valenzlehre“).

2. Die empirische Formel. Um die Zusammensetzung und die Eigenschaften chemischer Verbindungen bequem ausdrücken zu können, bedient man sich für die einzelnen Elemente bestimmter Zeichen (Symbole). Die früher gebrauchten Zeichen, die teils der Astrologie, teils der Alchimie entlehnt waren, sind gänzlich verlassen [☉ für Gold; ☾ für Silber usw.]. Die heutige Chemie verwendet als Symbole die Anfangsbuchstaben der aus der lateinischen oder griechischen Sprache entlehnten Namen der Elemente; fangen zwei Elemente mit dem gleichen Buchstaben an, so wird zu ihrer Unterscheidung bei einem derselben noch ein zweiter charakteristischer Buchstabe hinzugefügt (Berzelius).

Mit wenigen Ausnahmen sind die Symbole der Elemente in den verschiedenen Sprachen identisch. Unterschiede finden wir nur beim Stickstoff, Beryllium und Niob. Der Stickstoff hat bei den deutschen und englischen Chemikern das Zeichen N (von Nitrogenium), bei den französischen Chemikern aber das Zeichen Az (von Azote) erhalten. Für Beryllium existieren die Symbole Be (deutsche Bezeichnung) und Gl (französische und englische Bezeichnung, von Glucinium resp. Glucinum), für Niob die Symbole Nb (deutsche Bezeichnung) und Cb (französische und englische Bezeichnung, von Columbium). Eine tabellarische Zusammenstellung dieser Abkürzungen findet sich in dem Artikel „Atomlehre“ Bd. I S. 726.

Ein solches Elementsymbol ist nun nicht nur ein Zeichen für die Art des betreffenden Elements, vielmehr bedeutet es gleichzeitig ein Atom desselben und in quantitativer Beziehung sein Atomgewicht in Grammen bezogen auf Sauerstoff = 16.

Stellt man nun die Symbole der in einer Verbindung vorhandenen Elemente nebeneinander und versieht sie mit möglichst einfachen, ganzen Zahlen, welche angeben, wie groß die relative Zahl der einzelnen Atomarten im Molekül der Verbindung ist, so gelangt man zur empirischen Formel der Verbindung. So sagt z. B. die Formel CH_2O für Essigsäure aus, daß im Molekül dieses Körpers auf 1 Atom Kohlenstoff, 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff kommen (die Zahl 1 wird nicht geschrieben). Durch eine solche empirische Formel erfahren wir natürlich noch nichts über die absolute Zahl der einzelnen Atomarten im Molekül der Verbindung.

Die empirische Formel einer Verbindung läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Atomgewichte der Elemente bekannt sind, direkt aus den Analysendaten ableiten. Man dividiert die Prozentzahlen der in der Verbindung vorhandenen Elemente durch die betreffenden Atomgewichte. Die so erhaltenen Quotienten geben dann direkt das Verhältnis an, in welchem die einzelnen Elementaratome am Aufbau der Verbindung beteiligt sind; durch eine rein mathematische Umformung bringt man das Verhältnis noch auf eine möglichst einfache ganzzahlige Form.

Essigsäure besteht z. B. aus 40,00% Kohlenstoff, 6,67% Wasserstoff und 53,33% Sauerstoff. Das Atomverhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff zu Sauerstoff ist demnach $\frac{40,00}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{53,33}{16} = 3,33 : 6,67 : 3,33 = 1:2:1$, so daß die Verbindung die empirische Formel CH_2O besitzt.

Die empirischen Formeln werden im allgemeinen nur noch dann angewandt, wenn die Molekulargrößen der Verbindungen nicht bekannt sind; das gilt z. B. für eine Reihe nicht flüchtiger, resp. schwerlöslicher anorganischer Verbindungen (Boride, Silicide, Hydride usw.), ferner für eine Reihe hochmolekularer organischer Körper. Daß diese Formeln zur Charakterisierung der chemischen Verbindungen nicht ausreichen, zeigt z. B. die Tatsache, daß außer der Essigsäure noch eine ganze Reihe von Verbindungen, wie Formaldehyd, Glycerinaldehyd, Milchsäure, Inosit, Traubenzucker usw. existieren, die ebenfalls nach der Formel CH_2O zusammengesetzt sind. Einen Schritt weiter in der Ableitung zweckmäßiger Symbole für die chemischen Verbindungen kommen wir nun durch die Erweiterung der empirischen Formeln zu den empirischen Molekularformeln.

3. Die empirische Molekularformel. Zur Aufstellung der empirischen Molekularformel einer Verbindung, die uns die absolute Zahl der einzelnen Atomarten im Molekül derselben angeben soll, ist außer den analytischen Daten die Kenntnis des Molekulargewichts der Verbindung erforderlich (des relativen Molekulargewichts in Grammen). Wir erhalten dasselbe auf rein chemischem Wege durch Darstellung und Analyse bestimmter Derivate oder am besten auf physiko-chemischem Wege durch Ermittelung gewisser physikalischer Konstanten (Dampfdichte; Oberflächenspannung; Gefrierpunktserniedrigung resp. Siedepunktserhöhung von Lösungen der betreffenden Substanz usw.).

Wir bestimmen nun, welches ganze Vielfache des Formelgewichts der empirischen Formel der Verbindung dem Wert ihres Molekulargewichts am nächsten kommt (da die Molekulargewichtsbestimmungen meist nur angenäherte Werte ergeben, so ist der Quotient von Molekulargewicht und Formelgewicht der empirischen Formel selten eine ganze Zahl). Dann multiplizieren wir mit dem so erhaltenen Faktor die einzelnen Atom-Zahlen der empirischen Formel und gewinnen so die Molekularformel.

Für Essigsäure z. B. ist nach obigem die empirische Formel CH_2O, also das entsprechende Formelgewicht 30. Da nun diese Verbindung das Molekulargewicht 60 besitzt, so müssen wir die Formel CH_2O „verdoppeln", um die Molekularformel zu erhalten; dieselbe ist demnach $C_2H_4O_2$.

Außer den chemischen Verbindungen kommen auch den Elementen selbst Molekularformeln zu. So ist die Molekularformel für Wasserstoff H_2, für Chlor Cl_2, für Phosphor P_4 usw. Bei einzelnen Elementen, speziell bei gewissen Metallen wie Natrium, Kalium, Zink, Cadmium, Quecksilber fallen Atomgewicht und Molekulargewicht zusammen, so daß hier die Moleküle nur aus einem Atom bestehen. Im Joddampf haben wir einen Gleichgewichtszustand zwischen J_2- und J-Molekülen, der bei relativ tiefen Temperaturen zugunsten von J_2, bei relativ hohen Temperaturen zugunsten von J liegt.

Die Molekularformeln bilden nun in der organischen und mit wachsendem Erfolge auch in der anorganischen Chemie die Grundlage der Systematik der zahlreichen bekannten Verbindungen. Erwähnt sei hier, daß in dem so wertvollen, für den organischen Chemiker unentbehrlichen Lexikon der organischen Verbindungen von Richter die bisher analysierten, ca. 150000 organischen Verbindungen rein lexikographisch nach ihren empirischen Molekularformeln angeordnet sind.

Bevor die Molekularformeln zur Charakterisierung der chemischen Verbindungen benutzt wurden, herrschte große Unsicherheit in der Formulierung derselben. Die früher gebräuchlichen Formeln waren sog. Aequivalentformeln, die nicht auf den eigentlichen Atomgewichten der Elemente fußten, sondern auf ihren Aequivalentgewichten, unter denen man die einem Gewichtsteil Wasserstoff gleichwertigen Mengen der Elemente verstand; über die Größe der Aequivalentgewichte war man aber bei einer Reihe von Elementen nicht einig, indem man in einzelnen Fällen, je nach der Verbindung, welche man den Betrachtungen zugrunde legte, zu verschiedenen Aequivalentgewichten für ein und dasselbe Element kam. Es ist nun das Ver-

dienst von Cannizzaro (1858) zum ersten Male klar gezeigt zu haben, wie man unter Benutzung der Avogadroschen Regel zu einer scharfen Definition von Atom- und Molekulargewicht und damit auch zu unseren heutigen Molekularformeln gelangt.

4. **Die Konstitutionsformeln.** Zum weiteren Ausbau der chemischen Formeln hat einerseits das Bestreben geführt, die gegenseitigen Beziehungen der chemischen Verbindungen und ihre physikalischen Eigenschaften in möglichst einfacher Weise aus den Formeln ablesen zu können, andererseits der Umstand, daß in zahlreichen Fällen ein und derselben Molekularformel nicht nur eine, sondern mehrere Verbindungen entsprechen.

Um einen Begriff davon zu geben, wie groß in bestimmten Fällen die Zahl der Verbindungen gleicher Molekularformel, der sogenannten isomeren Verbindungen, sein kann, sei hier nach Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen angeführt, daß wir bisher 38 Verbindungen der Formel $C_5H_8O_3$, 113 Verbindungen der Formel $C_6H_{10}O_5$, 150 Verbindungen der Formel $C_{10}H_{18}O$ kennen usw.

Nimmt man nun an, daß die Atome im Molekül einen regellosen Haufen sich bewegender Teilchen bilden, so ist es unmöglich die Existenz der Isomerieerscheinungen zu erklären. Wir müssen unbedingt von der Voraussetzung ausgehen, daß die Atome ganz bestimmte mittlere Gleichgewichtslagen einnehmen, wodurch dann ohne weiteres die Existenzmöglichkeit isomerer Verbindungen gegeben ist. Eine nähere Durchführung dieses Gedankens würde unmittelbar zum Ausbau der empirischen Molekularformel zur Raumformel führen. Historisch ist aber die Entwickelung der Formelchemie einen anderen Weg gegangen, zumal man die Begriffe Atom und Molekül anfangs nicht scharf genug sondern konnte.

Man hat zunächst versucht, die chemischen Verbindungen, vor allem die anorganischen, rein dualistisch als Vereinigungen entgegengesetzt elektrisch geladener Atomgruppen, die ihrerseits wiederum aus zwei verschiedenen Gruppen oder Elementen aufgebaut sein konnten, aufzufassen; weiterhin nahm man bald an, daß bei den organischen Verbindungen zusammengesetzte Atomgruppen (Radikale) die gleiche Rolle spielen, wie die Elemente bei den anorganischen Körpern (Berzelius 1819, Liebig 1832).

Auf Grund einer Reihe wichtiger experimenteller Ergebnisse über Substitutionsreaktionen bei organischen Verbindungen mußte diese Ansicht aber bald aufgegeben werden; speziell durch die Arbeiten und theoretischen Ueberlegungen von Laurent, Dumas, Würtz, Williamson, Hofmann und anderen kamen neue Betrachtungsweisen auf, die schließlich, unter Uebernahme gewisser Ansichten von Berzelius und Liebig, in der Typentheorie von Gerhardt (1853) gipfelten.

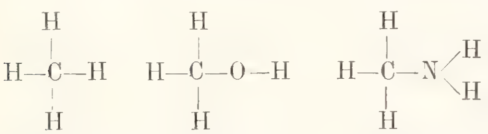
Nach Gerhardt lassen sich die chemischen Verbindungen auf eine geringe Zahl von Grundformen (Typen) zurückführen:
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; aus denselben leiten sich die einzelnen Verbindungen durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Atomgruppen (Radikale) ab. Diesen vier Grundformen hat dann Kekulé noch den Methantypus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ hinzugefügt, wodurch er die Möglichkeit erhielt — speziell auch unter der Voraussetzung, daß in ein und derselben Verbindung nicht nur ein, sondern gleichzeitig auch mehrere, gleiche und verschiedene, Typenkomplexe enthalten sein können — die organischen Radikale vollständig nach Typen aufzulösen.

Den Abschluß all dieser Ueberlegungen bildet die in den Jahren 1857 bis 1858 von Kekulé auf Grund des Valenzbegriffs entwickelte Konstitutionslehre der chemischen Verbindungen.

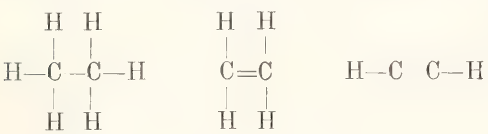
Man ist seit Kekulé der Ansicht, daß die Atome eines Moleküls in bestimmter gegenseitiger Bindung stehen; indem man nun die in den Molekülen einer Verbindung vorhandenen Atome so nebeneinander gruppiert, daß die gegenseitigen Bindungen der letzteren klar zum Ausdruck gelangen, erhält man die Konstitutionsformel (Strukturformel) der Verbindung. Zur Ableitung derselben dient als bequeme Grundlage die Valenzlehre, welche den Atomen eine ganz bestimmte, für jedes Element charakteristische Zahl von unter sich gleichen Bindungseinheiten, Valenzen, zuschreibt und annimmt, daß bei der gegenseitigen Bindung zweier Atome nur Absättigung ganzer Einheiten stattfindet. Diese Lehre ist nach unserer jetzigen Auffassung eine kurze Zusammenfassung bestimmter Gesetzmäßigkeiten, die sich aus der experimentellen Feststellung der Strukturformeln zahlreicher Verbindungen ergeben; sie erlaubt uns, aus der a priori außerordentlich großen Zahl der möglichen gegenseitigen Atombindungen solche auszuschalten, die erfahrungsgemäß nie vorkommen. In diesem Umstand liegt wohl die Hauptbedeutung der Valenztheorie; siehe Artikel „Valenzlehre“.

Für die Aufstellung von Strukturformeln organischer Verbindungen ist es nun wichtig zu wissen, daß nach der Valenzlehre — um nur die wichtigsten Elemente zu nennen — Kohlenstoff vier Valenzen, Stickstoff drei Valenzen (in den meisten Fällen), Sauerstoff zwei Valenzen und Wasserstoff eine Valenz besitzt, oder daß, wie es gewöhnlich ausgedrückt wird, Kohlenstoff vierwertig, Stickstoff dreiwertig, Sauerstoff zweiwertig und Wasserstoff einwertig ist; ferner ist in Betracht zu ziehen, daß nach dieser Theorie mehrwertige Atome nicht nur eine, sondern auch mehrere Valenzen untereinander absättigen können.

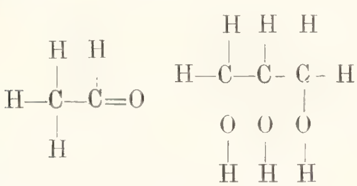
Die Formeln werden nun so aufgezeichnet, daß die gegenseitige Absättigung je einer Valenz zweier Atome durch einen Strich oder auch einen Punkt angedeutet wird. Hiernach sind folgende Beispiele verständlich:



Methan Methylalkohol Methylamin



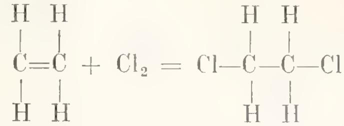
Aethan Aethylen Acetylen



Acetaldehyd Glyzerin

Es sei aber noch besonders darauf hingewiesen, daß man in der Praxis die Strukturformeln meist nicht so ausführlich hinschreibt, wie es hier geschehen ist, vielmehr solche Radikale, deren Struktur als allgemein bekannt vorausgesetzt werden kann, einfach unaufgelöst läßt.

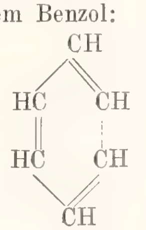
Verbindungen, die nur einfache Bindungen enthalten, werden als gesättigte bezeichnet; es ist im allgemeinen nicht möglich, noch weitere Atome an sie anzulagern, ohne daß die Moleküle in einzelne Bruchstücke zerfallen. Verbindungen mit Doppelbindungen und dreifachen Bindungen (siehe die Formeln von Aethylen, Acetaldehyd und Acetylen) heißen ungesättigte Verbindungen, indem sie die Tendenz haben, noch Atome oder Atomgruppen aufzunehmen und so in gesättigte Verbindungen (Verbindungen mit lauter einfachen Bindungen) überzugehen.



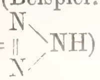
Erwähnt sei hier, daß die Verbindungen mit doppelten und dreifachen Bindungen nicht etwa dadurch ausgezeichnet sind, daß die betreffenden Atome zwei- resp. dreimal so fest aneinandergekettet sind, als wenn sie nur eine Valenz gegenseitig abgesättigt hätten. Die Striche, die wir zwischen den einzelnen Atomen anbringen, geben uns über die Festigkeit der Bindungen überhaupt keinen Aufschluß; nur durch einen genauen experimentellen Vergleich zahlreicher Substanzen können wir, wenigstens in qualitativer Hinsicht, etwas über die relative Stärke der Atombindungen erfahren. Die Doppelstriche und dreifachen Striche sind in der Hauptsache nur ein bequemes Aushilfsmittel, um auch die ungesättigten, additionsfähigen Körper der Lehre von der Konstanz der Valenz nach Möglichkeit unterordnen zu können; weiterhin bietet ihre Verwendung den Vorteil, aus einer Formel bequem ablesen zu können, ob sie einer ungesättigten Verbindung entspricht oder nicht.

Wichtig für die Systematik der Kohlenstoffverbindungen ist die schon von Kekulé erkannte Tatsache, daß Kohlenstoffatome nicht nur offene Ketten, wie z. B. in den Fetten und Kohlehydraten, sondern auch Ringsysteme bilden können. Während aber für die kettenförmige Aneinanderreihung von Kohlenstoffatomen anscheinend keine Grenze existiert, ist es bisher nicht möglich gewesen mehr als acht Kohlenstoffatome ringförmig miteinander zu vereinigen.

Die Zahl der bekannten Verbindungen mit Kohlenstoffringsystemen, von denen nicht nur eins, sondern gleichzeitig mehrere in den verschiedenartigsten Kombinationen in dem Molekül einer Verbindung vorhanden sein können, ist außerordentlich groß. Wohl die wichtigste Rolle spielt der Kohlenstoff-Sechsring, und zwar in der speziellen Form, in der er in dem Benzol:



vorhanden ist. Außer in den Benzolderivaten, zu denen die wichtigsten Farbstoffe und Gerbstoffe und viele Riechstoffe usw. ge-

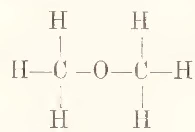
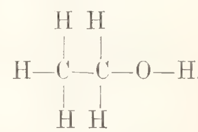
hören, kommen Kohlenstoffringe in der Mehrzahl der natürlichen Terpene und Kampfer, ferner in dem Kautschuk und gewissen Alkaloiden wie Atropin und Kokain vor. Man faßt die Körper mit Kohlenstoffringen unter dem Namen carbocyklische Verbindungen zusammen; sie bilden die wichtigste Gruppe der sogenannten isocyklischen Verbindungen, zu denen vor allem noch die azocyklischen Verbindungen, Körper mit Ringsystemen aus lauter Stickstoffatomen (Beispiel: Stickstoffwasserstoffsäure N_3H =  gehören.

Da aber nicht nur gleichartige, sondern auch verschiedenartige Atome in der denkbar größten Mannigfaltigkeit ringförmig verknüpft sein können — zu den Verbindungen mit solchen Ringsystemen, den sogenannten heterocyklischen Verbindungen gehören die meisten Alkaloide und vor allem auch der Blutfarbstoff und das Chlorophyll — so erkennt man schon aus diesen kurzen Andeutungen die geradezu unendlich große Anzahl theoretisch möglicher organischer Verbindungen, deren Systematik aber, dank der Valenzlehre, keine prinzipiellen Schwierigkeiten bietet.

In der anorganischen Chemie sind wir zwar einigermaßen über die Struktur der Oxyde, Chloride, Bromide, Sulfide usw. und der aus ihnen aufgebauten Salze orientiert; aber bei vielen anorganischen Verbindungen, wie den Boriden, Siliciden und Legierungen begegnet die Aufstellung von Strukturformeln schon deshalb großen Schwierigkeiten, weil es bisher noch nicht möglich gewesen ist, die Grundlage der ganzen Valenztheorie, die Annahme einer Valenzeinheit, hier einwandfrei durchzuführen. Für große Klassen anorganischer Verbindungen höherer Ordnung: Hydrate, Metallammoniaksalze, Doppelsalze, komplexe Salze, haben wir neuerdings durch die von Werner aufgestellten Begriffe der Nebenvalenz und der Koordinationszahl eine wichtige Grundlage zur Ableitung zweckmäßiger Konstitutionsbilder erhalten.

Ueber die experimentelle Bestimmung der Konstitutionsformel einer chemischen Verbindung, also über die Art und Weise, wie man zwischen den verschiedenen für die Verbindung nach der Valenzlehre möglichen Formeln die Auswahl trifft, sei folgendes mitgeteilt: Man stützt sich auf das Ergebnis einer Reihe mit der Verbindung durchgeführter chemischer Reaktionen, von denen hier nur die Substitutions- und Abbaureaktionen kurz auseinander gesetzt seien, und kontrolliert dann die erhaltene Formel durch einen systematischen Aufbau der Verbindung aus den Elementen, indem man diejenige Atomgruppierung herzustellen sucht, welche in dem Formelsymbol zum Ausdruck kommt. Durch eine genaue Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten der Verbindung (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Brechungsvermögen, elektrisches Leitvermögen usw.), die uns zeigen soll, ob sie der Größe nach den Werten analoger Verbindungen schon bekannter Konstitution entsprechen, läßt sich die Formel noch weiter sicherstellen.

Ein einfaches Beispiel für die Anwendung der Substitutionsmethode ist folgendes: Methyläther und Aethylalkohol besitzen beide die empirische Molekularformel C_2H_6O; ein Molekül C_2H_6O kann nun nach der Valenzlehre (C = vierwertig, O = zweiwertig, H = einwertig) nur nach folgenden beiden Formeln konstituiert sein:

I.  II. 

Man sieht sofort, daß bei I. alle Wasserstoffatome gleichwertig sind, bei II. aber speziell eins verschieden von den anderen gebunden ist. Die experimentelle Erfahrung zeigt, daß sich im Alkohol ein Wasserstoff-Atom im gesamten chemischen Verhalten ganz charakteristisch von den übrigen unterscheidet, indem es leicht durch Metalle und Radikale der verschiedensten Art ersetzt werden kann, während beim Methyläther analoge Reaktionen unbekannt sind. Folglich wird man dem Alkohol Formel II. und dem Methyläther Formel I. zuerteilen.

Von den Substitutionsreaktionen ist namentlich zur Bestimmung der Konstitution des Benzols, C_6H_6, ausgiebiger Gebrauch gemacht worden. Es gelang so die Gleichwertigkeit aller sechs Wasserstoffatome des Benzolmoleküls zu beweisen und ferner die Isomerieverhältnisse bei den Derivaten des Benzols aufzuklären. Um das Ergebnis dieser Untersuchungen durch eine Formel wiedergeben zu können, ist man gezwungen eine ringförmige Anordnung der sechs Kohlenstoffatome des Benzolmoleküls anzunehmen.

Besonders wichtig für die Bestimmung der Konstitution einer Verbindung sind auch die Abbaureaktionen; Beispiele siehe im Artikel „Abbau". Man geht bei ihrer Anwendung von der Voraussetzung aus, daß bei vorsichtig durchgeführter Reaktion die einzelnen Atomkomplexe der ursprünglichen Verbindung in den durch Abbau erhaltenen Körpern geringerer Atomzahl im wesentlichen noch unverändert enthalten sind. Kommt

man also bei dem Abbau zu Körpern, deren Konstitution schon bekannt ist, so kann man aus der Natur dieser Abbauprodukte einen Rückschluß auf die Konstitution der untersuchten Verbindung ziehen. Gelingt es nun, aus den Spaltungsprodukten durch eindeutige chemische Reaktionen die ursprüngliche Verbindung wieder aufzubauen, so ist damit wahrscheinlich gemacht, daß bei den Abbaureaktionen keine Atomverschiebungen stattgefunden haben, daß also die aus dem Abbau erschlossene Konstitutionsformel den Tatsachen entspricht.

Es gehört zu den wesentlichen Aufgaben der experimentellen Chemie durch die vergleichende Untersuchung einer möglichst großen Zahl von Verbindungen genau festzustellen, welche Reaktionen ohne Umlagerung verlaufen und welche Reaktionen regelmäßig mit Atomverschiebungen verknüpft sind.

Durch die geschickte Anwendung der verschiedenartigsten Methoden zur Konstitutionsbestimmung ist es gelungen, eine große Anzahl wichtiger, zum Teil recht kompliziert zusammengesetzter, natürlicher organischer Verbindungen konstitutionell aufzuklären und dadurch ihre Synthese, ihren Aufbau aus den Elementen, zu ermöglichen; Fette, Kohlehydrate, Farbstoffe, Alkaloide Terpene, Kampter usw. sind so synthetisch zugänglich geworden.

Es fragt sich nun, inwieweit die Isomerieerscheinungen der Zahl und Art nach durch die Konstitutionsformeln restlos wiedergegeben werden. Es hat sich gezeigt, daß in bestimmten, scharf umrissenen Fällen zu viele Strukturformeln für die Verbindungen vorhanden sind, so daß es den Anschein hat, als ob ein und dieselbe Verbindung gleichzeitig nach zwei oder mehr verschiedenen Formeln konstituiert wäre; ferner hat sich herausgestellt, daß in gewissen anderen Fällen die Strukturformeln nicht ausreichen, um sämtliche Isomeren zur Darstellung zu bringen.

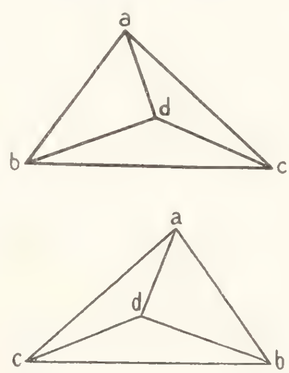
Die erstere Schwierigkeit suchte man zunächst durch Aufstellung der Lehre von der Tautomerie zu beheben, nach der leichtbewegliche Atome zwischen zwei oder mehr Gleichgewichtslagen pendeln sollten (Laar 1885). In neuerer Zeit hat es sich aber immer mehr und mehr herausgestellt, daß es sich in diesen Fällen entweder darum handelt, daß die eine, anscheinend fehlende Verbindung gegenüber der anderen so labil ist, daß sie nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln, speziell der Anwendung tiefer Temperaturen gefaßt werden kann, oder aber darum, daß die scheinbar einheitliche Verbindung einen Gleichgewichtszustand zwischen den durch die beiden möglichen Formeln wiedergegebenen Zuständen repräsentiert (siehe z. B. die Aufklärung der Natur des Acetessigesters; Knorr 1911).

Die Tatsache aber, daß in bestimmten Fällen zu viele Isomere für die möglichen Strukturformeln vorhanden sind, hat zum Ausbau der Strukturformel zur Stereoformel geführt.

5. Die Stereoformel (Raumformel). Die Grundlage für die Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen bildet die Van't Hoffsche Hypothese (1874): daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs räumlich symmetrisch, also nach Tetraederecken gerichtet sind (siehe auch Le Bel). Aus dieser Voraussetzung folgt, daß Verbindungen mit einem C-Atom, welches mit lauter verschiedenen Gruppen verbunden ist (asymmetrisches C-Atom), die also etwa der Formel

a
C—b
c
d

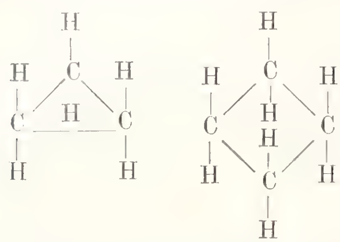
entsprechen, in zwei Formen existieren müssen, welche sich wie nichtdeckbares Bild und Spiegelbild verhalten:



Derartige Isomere, die man als optische Antipoden bezeichnet, sind in der Tat in vielen Fällen gefunden worden; die eine Form dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die andere gleichviel nach links. Besitzt das Molekül einer Verbindung n asymmetrische C-Atome, die sämtlich verschieden voneinander sind, so steigt die Zahl der Isomeren, wie Theorie und Praxis übereinstimmend ergeben, auf 2^n, sie gruppieren sich zu 2^{n-1} Antipodenpaaren.

Emil Fischer ist es auf Grund dieser stereochemischen Betrachtungen und durch Schaffung einer zweckmäßigen Projektionsmethode für die räumlichen Modelle gelungen, die zahlreichen Isomerieerscheinungen, welche die Kohlehydrate zeigen, zu deuten und eine übersichtliche Systematik dieser Verbindungen zu schaffen.

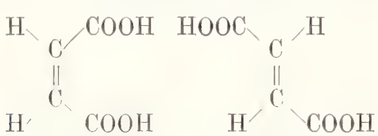
Die Van't Hoffsche Theorie ist nun, zum Teil von Van't Hoff selbst, zum Teil von anderen Forschern, nach den verschiedensten Richtungen hin ausgebaut worden. So hat man bestimmte Stereoformeln für cyklisch gebaute Verbindungen entwickelt (Baeyer 1888). Man nimmt an, daß in den gesättigten karbocyklischen Verbindungen die Ringkohlenstoffatome in einer Ebene liegen, welche von zwei zu ihr parallelen Ebenen, in welchen sich die mit den Ringatomen verbundenen Radikale befinden, eingeschlossen wird. Die folgenden beiden schematischen Figuren mögen dies erläutern:



Cyclopropan C_3H_6 Cyclobutan C_4H_8.

Die auf Grund dieser Theorie abgeleiteten Isomerieerscheinungen sind in zahlreichen Fällen gefunden worden; die Eigenschaften der Isomeren decken sich mit den von der Theorie geforderten.

Für die Aethylenverbindungen C_2R_4 folgt auf Grund der Van't Hoffschen Theorie die Anordnung der beiden doppelt gebundenen C-Atome und der vier Radikale R in einer einzigen Ebene. Demnach muß z. B. die Verbindung HOOC—CH=CH—COOH in zwei isomeren Formen existieren:



Cisform Transform

beide sind bekannt (Maleinsäure = Cisform; Fumarsäure = Transform). Auch in zahlreichen anderen Fällen sind bei Aethylenkörpern Isomere aufgefunden worden, die sich der Theorie unterordnen (Wislicenus 1887).

In letzter Zeit ist man mehr und mehr dazu übergegangen, die räumliche Anordnung von Atomen und Atomkomplexen um zahlreiche andere Elemente, wie Silicium, Zinn, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Selen zu bestimmen; die chemische Forschung ist hier noch mitten in der Arbeit und entwickelt so nach und nach unsere Strukturformeln zu Raumformeln.

Man versucht auch neuerdings die chemischen Formeln noch nach anderen Richtungen auszubauen. So werden, um gewisse feinere Isomerieerscheinungen zu deuten, schon bestimmte Anschauungen über die Bewegungen der Atome in den Molekülen entwickelt (motochemische Formeln; Knoevenagel); andererseits ist man mit Erfolg bemüht, die von Werner für die anorganischen Molekülverbindungen aufgestellte Koordinationstheorie auch auf die organischen Verbindungen anzuwenden (siehe weiter unten).

6. Die Koordinationsformel. Außer den bisher erwähnten chemischen Verbindungen (Verbindungen erster Ordnung), deren Systematik sich mehr oder weniger vollkommen auf Grund der Kekuléschen Valenzlehre und der Van't Hoffschen stereochemischen Vorstellungen durchführen läßt, existieren noch geradezu zahllose komplex zusammengesetzte Körper, die als Vereinigungen der Verbindungen erster Ordnung aufgefaßt werden können. Man nennt sie Molekülverbindungen oder zweckmäßiger Verbindungen höherer Ordnung. Zu ihnen gehören die Hydrate, Metallammoniaksalze, Doppelsalze, komplexen Salze, die Verbindungen organischer oder anorganischer Körper mit Benzol, Chloroform, Aether, die Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone, Aldehyde, Ester, die Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen und Aminen usw. Alle bisherigen Versuche, auch diese Körper der Valenzlehre unterzuordnen und so brauchbare Strukturformeln derselben zu erhalten, sind gescheitert. Dagegen hat sich die von Werner (1893) aufgestellte Koordinationslehre als eine ausgezeichnete Grundlage zur übersichtlichen Systematik der Molekülverbindungen und zur Erklärung zahlreicher Isomerieerscheinungen derselben erwiesen.

Nach Werner besitzen die Elemente außer den Hauptvalenzen, durch deren Betätigung die Verbindungen erster Ordnung entstehen, noch sogenannte Nebenvalenzen, welche die Vereinigung von für sich existenzfähigen Molekülen untereinander bedingen. Es scheint so, daß jedes Element, genau so wie ihm eine bestimmte maximale Hauptvalenzzahl zukommt, auch eine bestimmte maximale Nebenvalenzzahl besitzt. Außer dem Begriff der Nebenvalenzzahl hat Werner noch den Begriff der Koordinationszahl eingeführt. Er versteht darunter die Zahl von Atomen, die in direkter Bindung, sei es durch Haupt- oder Nebenvalenzen, mit dem Zentralatom stehen können; diese Zahl ist in außerordentlich vielen Fällen, speziell bei den Schwermetallen, gleich sechs; Bor, Stickstoff und Kohlenstoff scheinen die Koordinationszahl 4 zu haben (im letzteren

Falle Zusammenfallen von Valenz- und Koordinationszahl).

Einige charakteristische Beispiele mögen die Formulierungen der Molekülverbindungen nach der Koordinationslehre erläutern:

Die Verbindung von 1 Molekül Platinchlorid mit 2 Molekülen Ammoniak, $PtCl_4 + 2NH_3$, besitzt die Koordinationsformel: $Cl_4Pt\langle{}^{NH_3}_{NH_3}$, indem gezeigt werden kann, daß die Stickstoffatome der NH_3-Moleküle durch je eine Nebenvalenz (angedeutet durch die gestrichelten Linien) an das Platinatom des $PtCl_4$-Moleküls gebunden sind. Der bekannten Goldchlorwasserstoffsäure, der Vereinigung von Goldchlorid und Chlorwasserstoff kommt die Formel $Cl_3Au \ldots ClH$ zu, deren Sinn nach obigem leicht zu verstehen ist. Ferricyankalium erhält die analoge Formel $\begin{array}{l} Cy \\ Cy - Fe \\ Cy \end{array}\!\!\begin{array}{l} CyK \\ CyK \\ CyK \end{array}$ und Chlorammonium, die Verbindung von Ammoniak und Chlorwasserstoff, ist folgendermaßen zu formulieren: $H_3N \ldots HCl$.

All diese Körper, deren Bildung so zustande kommt, daß einfach freie Koordinationsstellen an den Atomen der Komponenten besetzt werden, gehören zu den „reinen Anlagerungsverbindungen". Denselben schließen sich die „Einlagerungsverbindungen" an.

Es lassen sich z. B. an $Cl_4Pt\,{}^{NH_3}_{NH_3}$ noch weitere vier Moleküle Ammoniak anlagern. Auch diese vier NH_3-Moleküle binden sich durch je eine Nebenvalenz an das zentrale Platinatom, sie drängen aber, da die Koordinationszahl des Platins in der Verbindung $Cl_4Pt\langle{}^{NH_3}_{NH_3}$ schon erfüllt ist (sie beträgt 6), die vier Chloratome vom Platin weg in eine zweite Sphäre (indirekte Bindung der Chloratome); hiermit ist nun ein Funktionswechsel der Chloratome verknüpft; während sie in der Diamminverbindung fest an das Platinatom gebunden sind, haben sie nach dem Einschieben der NH_3-Moleküle ionogenen Charakter.

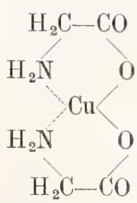
Werner erteilt demgemäß dem Hexamminplatinchlorid $PtCl_4 + 6NH_3$ die Formel: $\left[\begin{array}{lcl} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & Pt & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right] Cl_4$; analog sind etwa das Hexamminkobaltichlorid (Luteochlorid) $\left[\begin{array}{lcl} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & Co & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right] Cl_3$ und das Hexaquochromichlorid (graublaues Chromchloridhydrat) $\left[\begin{array}{lcl} H_2O & & OH_2 \\ H_2O & Cr & OH_2 \\ H_2O & & OH_2 \end{array}\right] Cl_3$ konstituiert.

Auf Grund derartiger Strukturbilder der Molekülverbindungen, die sich mit ebensolcher Schärfe wie die der organischen Verbindungen ableiten lassen, können zahlreiche Isomerieerscheinungen bei komplexen Kobalt-, Chrom- und Platinsalzen zwanglos erklärt werden. Die Mannigfaltigkeit der Isomeriearten ist bei den Molekülverbindungen sogar schon größer als bei den Verbindungen erster Ordnung.

Bereits in seiner ersten Publikation (1893) hat Werner versucht, ein Bild von der räumlichen Anordnung der Atome und Moleküle in den Verbindungen höherer Ordnung zu entwerfen. Am eingehendsten hat er damals die möglichen Raumformeln von Verbindungen mit einem koordinativ sechswertigen Zentralatom diskutiert. Er kam auf Grund der Existenz bestimmter Isomerieerscheinungen zu der Ansicht, daß die 6 Atome oder Atomgruppen in diesen Verbindungen räumlich symmetrisch, also in Oktaederecken um das Zentralatom angeordnet sind. Diese Theorie hat sich durchaus bewährt; eine ihrer schönsten Konsequenzen, die Existenzfähigkeit optisch aktiver komplexer Kobalt- und Chromsalze ist noch in allerjüngster Zeit (1911) experimentell bestätigt worden.

Die hier kurz skizzierten Ansichten über die Konstitution der Molekülverbindungen beginnen nun in letzter Zeit auch umgestaltend auf unsere Vorstellungen über die Struktur der Verbindungen erster Ordnung einzuwirken. Man geht von der Idee aus, daß ähnliche Nebenvalenzwirkungen, wie sie zwischen den Molekülen gleicher oder verschiedener Art stattfinden, auch intramolekular zwischen verschiedenen Teilen eines und desselben Moleküls auftreten können.

Es gelingt so durch modifizierte Strukturformeln noch Feinheiten in den Eigenschaftsunterschieden der Verbindungen auszudrücken, wie es bisher nicht möglich war. Als Beispiel einer derartigen Formel mit Nebenvalenzbindungen sei hier das Strukturbild des aminoessigsauren Kupfers angeführt, welches man nach Ley folgendermaßen schreibt:



indem man annimmt, daß die Aminogruppen des Glykokolls durch je eine Nebenvalenz an das zentrale Kupferatom gebunden sind (Beispiel eines inneren Komplexsalzes).

Literatur. *J. J. Berzelius*, *Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Dresden und Leipzig 1833.* — *A. Hantzsch*, *Grundriß der Stereochemie, 2. Aufl. Leipzig 1904.* — *J. H. van t'Hoff*, *Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl. Braunschweig 1908.* — *A. Kekulé*, *Lehrbuch der*

organischen Chemie. Erlangen 1867. — **A. Ladenburg**, *Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren, 2. Aufl. Braunschweig 1887.* — **Derselbe**, *Die Entwickelung der Chemie in den letzten 20 Jahren. Stuttgart 1900.* — **E. v. Meyer**, *Geschichte der Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1895.* — **W. Ostwald**, *Grundlinien der anorganischen Chemie. Leipzig 1900.* — **A. Werner**, *Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904.* — **Derselbe**, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., 1909.* — **A. Hantzsch**, *Ber.* **45**, *85, 1912.* — **H. Ley**, *Ber.* **42**, *354, 1909.* — **E. Knoevenagel**, *Ann.* **311**, *194, 1900.* — **L. Knorr**, *Ber.* **44**, *1138, 1911.*

P. Pfeiffer.

Chemisches Gleichgewicht.

1. Begriff und Wesen des Gleichgewichts. 2. Chemisches Gleichgewicht. 3. Einteilung der Gleichgewichte. 4. Das homogene Gleichgewicht: a) Dynamische Natur des chemischen Gleichgewichts. b) Ableitung des Massenwirkungsgesetzes aus der Kinetik. c) Ableitung des Massenwirkungsgesetzes aus der Thermodynamik. d) Die Affinität. 5. Homogene Gleichgewichte erster Ordnung: a) Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Volumen. b) Dissoziation des Stickstofftetroxyds. c) Abweichungen von den Gasgesetzen und Gleichgewicht. d) Das Prinzip von Le Chatelier. e) Die Reaktionsisochore. 6. Homogene Gleichgewichte zweiter Ordnung: a) Begriff der Beständigkeit. b) Die Halogenwasserstoffgleichgewichte. c) Elektromotorische Kraft und Gleichgewicht. d) Gleichgewicht und Wärmetönung. e) Endotherme Verbindungen. f) Das Knallgasgleichgewicht. g) Dissoziation des Kohlendioxyds. 7. Homogene Gleichgewichte dritter Ordnung. Zusammengesetzte Gleichgewichte: a) Das Gleichgewicht des Deaconprozesses. b) Das Wassergasgleichgewicht. 8. Abhängigkeit der Ordnung von den Versuchsbedingungen. 9. Heterogene Gleichgewichte erster Ordnung: a) Die Clausiussche Gleichung. b) Polymorphie. Die Umwandlungskurve. c) Das Zustandsdiagramm des Schwefels. d) Monotropie. e) Polymorphie des Wassers. f) Trägheit der Umwandlung. 10. Heterogene Gleichgewichte zweiter Ordnung zwischen festen Phasen und der Gasphase: a) Die Dissoziation des Ammoniumhydrosulfids. b) Die Dissoziation des Calciumkarbonats. c) Stufenweise Dissoziation. 11. Gleichgewichte zweiter Ordnung mit flüssigen Phasen: a) Es tritt keine feste Verbindung auf. b) Es treten unzersetzt schmelzende Verbindungen auf. c) Die Verbindung dissoziiert beim Schmelzen. d) Das Maximum ist verdeckt. e) Die Schmelzkurven als Löslichkeitskurven. f) Beziehungen zu den Dissoziations- und Dampfdrucken. g) Gleichgewichte zwischen dynamischen Isomeren. h) Es scheiden sich nicht reine feste Stoffe, sondern feste Lösungen ab. 12. Gleichgewichte dritter Ordnung: a) Reduktion des Eisenoxyduloxyds. b) Anthracenpikrat. c) Gleichgewichtskonstante und Löslichkeit. 13. Die Phasenregel. 14. Messungsmethoden: a) Homogenes Gleichgewicht. b) Heterogenes Gleichgewicht. 15. Anwendungen der Gleichgewichtslehre: a) In der Chemie. b) In der Technik. c) In der Mineralogie und Geologie. d) In der Physiologie.

1. Begriff und Wesen des Gleichgewichts. Man sagt von einem System, es befinde sich in einem Gleichsgewichtszustand, wenn das System diesen Zustand nicht freiwillig, d. h. ohne daß ihm von außen Energie zugeführt wird, verlassen kann. So befindet sich ein aufgehängter Körper im Gleichgewicht, wenn der Schwerpunkt sich senkrecht unter dem Aufhängepunkt befindet, eine belastete Feder, wenn ihre Spannung gleich der Belastung geworden ist, ein in einen Zylinder mit Stempel eingeschlossenes Gas, wenn seinem Druck auf letzteren ein gleichgroßer entgegengesetzt gerichteter entgegenwirkt usw. In allen diesen Fällen wirken auf das System zwei einander entgegengerichtete Kräfte, welche bei einem bestimmten Zustand des Systems, dem Gleichgewichtszustand, einander gleich werden, sich im Gleichgewicht befinden. Verringert man eine der beiden im Gleichgewicht befindlichen Kräfte, dann verläuft der Vorgang im Sinne der anderen. Verringert man z. B. die Belastung der gespannten Feder, dann zieht sie sich zusammen, verringert man ihre Spannung, dann wird sie weiter gedehnt.

In allen diesen Fällen ruft ein kleiner Eingriff auch nur eine kleine Verschiebung oder Störung des Gleichgewichts hervor und wenn man den kleinen Eingriff aufhebt, wird die Störung wieder rückgängig gemacht, das System kehrt in den alten Gleichgewichtszustand zurück. Man bezeichnet solche Gleichgewichte als stabil. Es gibt aber auch Systeme, die auf den kleinsten Eingriff hin den Gleichgewichtszustand verlassen und nicht mehr dahin zurückkehren, z. B. ein auf der Spitze balancierender Kegel. Solche Gleichgewichte werden als labil bezeichnet (vgl. den Artikel „Gleichgewicht"). Im folgenden ist, wo nichts anderes bemerkt wird, stets nur von stabilen Gleichgewichten die Rede.

Ist also das System nicht im Gleichgewicht, dann verändert es sich, langsamer oder schneller. Dabei nimmt die Kraft, der es folgt ab, die entgegengerichtete zu, bis das Gleichgewicht erreicht ist.

2. Chemisches Gleichgewicht. Das Verhalten chemischer Systeme ist dem dieser bekannten mechanischen Beispiele völlig analog. Erhitzt man z. B. äquivalente Mengen Jod und Wasserstoff miteinander in einem geschlossenen Gefäß auf höhere Temperatur, etwa auf 500°, dann reagieren

diese beiden Stoffe miteinander unter Bildung von Jodwasserstoff. Diese Reaktion verläuft aber nicht zu Ende, die Farbe des Joddampfes verschwindet nicht völlig, wie lange man auch erhitzen mag. Erhitzt man Jodwasserstoff auf dieselbe Temperatur, dann zerfällt er in Jod und Wasserstoff. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß auch hier die Reaktion nicht zu Ende verlaufen ist. Es besteht bei derselben Temperatur die Tendenz zu den entgegengesetzten Reaktionen:

$$2HJ = H_2 + J_2 \qquad H_2 + J_2 = 2HJ$$

Diese Reaktionen müssen also unter gewissen Bedingungen zu einem Gleichgewicht führen.

Erhitzt man Eisenoxyduloxyd in einer Wasserstoffatmosphäre, so wird es reduziert, es geht also die Reaktion $Fe_3O_4 + 4H_2 = 4H_2O + 3Fe$ vor sich. Wenn man aber Eisen in einer Wasserdampfatmosphäre erhitzt, wird es oxydiert. Es findet also die Reaktion $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ statt. Auch diese Reaktion muß also unter gewissen Bedingungen zu einem Gleichgewicht führen. Man deutet die Tatsache, daß zwei entgegengesetzte Reaktionen in beiden Richtungen verlaufen, dadurch an, daß man statt des Gleichheitszeichens zwei entgegengesetzt gerichtete Pfeile verwendet.

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ; \quad Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O.$$

Diese Gleichungen besagen also, daß diese Reaktionen von beiden Seiten her stattfinden und zu einem Gleichgewicht führen.

3. Einteilung der Gleichgewichte. Die beiden Systeme Joddampf, Wasserstoff und Jodwasserstoff einerseits, Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserdampf und Wasserstoff andererseits unterscheiden sich dadurch wesentlich, daß das erste physikalisch homogen ist, d. h. an jeder Stelle des von ihm eingenommenen Raumes dieselben Eigenschaften besitzt, das letztere dagegen physikalisch heterogen ist, d. h. aus einzelnen, räumlich getrennten, in sich homogenen Anteilen von untereinander verschiedenen Eigenschaften besteht, in dem speziellen Fall aus zwei festen, Eisen und Oxyduloxyd und einem gasförmigen, dem Gemisch von Wasserdampf und Wasserstoff.

Ein System der ersten Art bezeichnet man als homogenes, ein solches der zweiten Art als heterogenes und unterscheidet dementsprechend homogene und heterogene Gleichgewichte.

Die verschiedenen räumlich getrennten in sich homogenen Teile eines heterogenen Gleichgewichts z. B. Eisen, Gasmischung bezeichnet man nach dem Vorgang von Willard Gibbs als Phasen. Hierbei werden mehrere solche Teile gleicher Art z. B. mehrere Stücke Eisen als eine Phase gezählt. Man kann die Gleichgewichte nach der Zahl der Phasen einteilen, also von ein-, zwei- usw. phasigen Gleichgewichten sprechen. Erstere werden, wie bereits erwähnt, auch als homogene Gleichgewichte bezeichnet. Wichtiger aber ist eine andere Einteilung, welche die Systeme nach der Zahl der Stoffe klassifiziert, die mindestens notwendig sind, um alle im Gleichgewicht vorhandenen Phasen in beliebiger Zusammensetzung herzustellen. So kann man jede beliebige Mischung von Jodwasserstoff, Wasserstoff und Jod aus zwei Stoffen, z. B. Wasserstoff und Jod herstellen. Man bezeichnet ein Gleichgewicht als ein Gleichgewicht n-ter Ordnung, wenn zum Aufbau des im Gleichgewicht befindlichen Systems n Stoffe notwendig sind. Das Gleichgewicht

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

ist also zweiter Ordnung. Das Gleichgewicht

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

ist dritter Ordnung, denn um dieses System in beliebiger Zusammensetzung herzustellen, braucht man drei Stoffe, z. B. Eisen, Wasserdampf und Wasserstoff, oder Eisenoxyduloxyd, Eisen und Wasserstoff. Man kann zwar auch aus Jodwasserstoff allein ein System, in welchem das Gleichgewicht $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$ besteht, herstellen, aber dieses System kann Jod und Wasserstoff nur in äquivalenten Mengen und nicht, wie die oben gegebene Definition fordert, in beliebigem Verhältnis enthalten. Ebenso könnte man das zweite Gleichgewicht auch aus zwei Stoffen herstellen, aber dann auch nicht in beliebiger Zusammensetzung.

4. Das homogene Gleichgewicht. 4a) Dynamische Natur des chemischen Gleichgewichts. Die einphasigen oder homogenen Gleichgewichte nehmen in vieler Beziehung eine besondere Stellung ein. Sie sollen deshalb gesondert betrachtet werden. Kehren wir zu diesem Zweck zu dem Gleichgewicht $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$ zurück. Wir haben gesehen, daß bei 500° sowohl die Reaktion $H_2 + J_2 = 2HJ$ als auch die entgegengesetzte Reaktion vor sich geht. Nun braucht jede chemische Reaktion Zeit zu ihrem Ablauf und man kann ihr deshalb eine bestimmte Geschwindigkeit zuschreiben (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik"). Hierbei versteht man unter Geschwindigkeit in einem homogenen System die Aenderung der Konzentration dividiert durch die Zeit, in welcher diese Aenderung erfolgt. Ist die Geschwindigkeit veränderlich, dann erhält man ihren wahren Wert für einen bestimmten Augenblick nur, wenn man die Zeit sehr kurz wählt. Als Geschwindigkeit wird deshalb der Differential-Quotient der

Konzentration nach der Zeit $\frac{dC}{dt}$ bezeichnet. Und zwar $+\frac{dC}{dt}$, wenn die Konzentration des betreffenden Stoffes bei der Reaktion wächst, $-\frac{dC}{dt}$, wenn sie abnimmt.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt erfahrungsgemäß von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe ab und zwar ist sie um so größer, je größer diese Konzentrationen sind.

Ferner hat sich ergeben, daß wenn in einem homogenen System mehrere Reaktionen gleichzeitig vor sich gehen, sie im allgemeinen unabhängig voneinander verlaufen, d. h. mit denselben Geschwindigkeiten, wie wenn jede allein verliefe. Von dem Vorgang in einem gasförmigen System aus Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff erhalten wir so folgendes Bild. Erhitzt man in einem abgeschlossenen Raum ein Gemisch von Wasserstoff und Jod, so geht zunächst die Reaktion $H_2+J_2=2HJ$ vor sich. Je weiter sie fortschreitet desto kleiner werden die Konzentrationen der beiden Stoffe, die Geschwindigkeit der Reaktion wird also immer kleiner werden. Dabei bildet sich Jodwasserstoff. Von diesem haben wir bereits gesehen, daß er, allein vorhanden, bei derselben Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit in Wasserstoff und Jod zerfällt. Nach dem oben Gesagten wird die Geschwindigkeit dieses Zerfalles nicht dadurch beeinflußt, daß gleichzeitig die entgegengesetzte Reaktion stattfindet, und da im Laufe der Zeit die Konzentration des Jodwasserstoffs, welche zu Beginn 0 war, wächst, wird auch die Geschwindigkeit der Reaktion $2HJ=H_2+J_2$ mit der Zeit zunehmen. Es nimmt also die Geschwindigkeit der einen Reaktion allmählich ab, die der entgegengesetzten zu und es wird daher ein Augenblick kommen, wo beide Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen, d. h. wo in jedem Augenblick gleichviel Jodwasserstoff gebildet und zersetzt wird. Von da an wird sich die Zusammensetzung des Systems nicht mehr verändern, der Gleichgewichtszustand ist erreicht.

Nach dieser Anschauung hat also im Gleichgewicht nicht jeder Umsatz aufgehört, sondern es findet fortgesetzt Umsatz statt, aber derselbe vollzieht sich in zwei entgegengesetzten Richtungen mit gleicher absoluter Geschwindigkeit. Man bezeichnet solche Gleichgewichte als dynamische Gleichgewichte zum Unterschied von den statischen Gleichgewichten der Mechanik, bei welchen kein Vorgang stattfindet.

Man kann nun die Bedingungen des Gleichgewichtszustandes sowohl aus der eben entwickelten Vorstellung gewinnen, daß die entgegengesetzten Vorgänge, wie aus der eingangs besprochenen, daß die entgegengesetzten Kräfte einander aufheben.

In ersterem Falle geht man von den Gesetzen der chemischen Kinetik aus (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik"), in letzterem von denen der Thermodynamik (vgl. die Artikel „Thermochemie" und „Energielehre").

4 b) **Ableitung des Massenwirkungsgesetzes aus der Kinetik.** Die Untersuchung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hat nun folgendes ergeben. Findet in einem homogenen System eine Reaktion statt, deren chemische Gleichung lautet

$$n_1A+n_2B+\ldots=m_1a+m_2b+\ldots$$

wo A, B, a, b usw. die einzelnen Stoffe und zwar je ein Molekül, n_1, n_2 usw. m_1, m_2 usw. die Zahl der Moleküle bedeuten, welche in die Gleichung eingehen, dann gilt für die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit dieser Reaktion und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe in jedem Augenblick die Gleichung

$$-\frac{dC}{dt}=k_1C_A^{n_1}.C_B^{n_2}\ldots\ldots$$

Hier bedeutet k_1 eine empirische Konstante, die sogenannte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, C_A, C_B usw. die Konzentrationen der Stoffe A, B usw. Für die entgegengesetzt gerichtete Reaktion gilt ebenso

$$\frac{dC}{dt}=k_2C_a^{m_1}.C_b^{m_2}\ldots\ldots$$

Die resultierende Geschwindigkeit ist also gleich der Summe der Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen. Im Gleichgewicht wird diese resultierende Geschwindigkeit 0, daher

$$k_1C_A^{n_1}.C_B^{n_2}\ldots\ldots-k_2C_a^{m_1}C_b^{m_2}\ldots\ldots=0$$

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{C_a^{m_1}.C_b^{m_2}\ldots\ldots}{C_A^{n_1}.C_B^{n_2}\ldots\ldots}=K$$

Diese Gleichung wird als das Massenwirkungsgesetz bezeichnet.

Sie wurde in ihrer allgemeinen Form zuerst von Guldberg und Waage 1864 und 1867 aufgestellt. Die Arbeiten von Guldberg und Waage blieben aber ziemlich unbekannt, so daß das Gesetz später unabhängig von verschiedenen Seiten (Jellet 1873 und van't Hoff 1877) aufgestellt wurde.

Machen wir uns die Bedeutung dieses

Gesetzes etwa an dem Beispiel des Gleichgewichts

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

klar. Wir erhalten in diesem Falle

$$\frac{C_{HJ}}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}} = K$$

d. h. also: Ueberläßt man Gasgemische, welche Wasserstoff, Jod und Jodwasserstoff in den verschiedensten Verhältnissen enthalten, solange bei derselben Temperatur sich selbst, bis Gleichgewicht eingetreten ist, dann hat der obige Ausdruck für alle diese Systeme denselben Wert.

Wie wir gesehen haben, nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion bei der Annäherung an das Gleichgewicht ab. Da außerdem die Geschwindigkeit vieler Reaktionen auch bei großem Abstand vom Gleichgewicht sehr klein ist (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik"), darf man aus der Tatsache, daß eine zeitliche Veränderung eines Systems nicht zu beobachten ist, noch nicht schließen, daß das System im Gleichgewicht ist. Ein sicheres Kriterium ist aber nach dem bisher Gesagten dadurch gegeben, daß sich derselbe Gleichgewichtszustand einstellen muß, gleichgültig ob man von den Stoffen ausgeht, welche rechts oder von denen, welche links vom Gleichgewichtszeichen der chemischen Gleichung stehen, daß also das Gleichgewicht „von beiden Seiten erreicht wird". Trägt man die Konzentration eines der beteiligten Stoffe, etwa in obigem Beispiel die des Jodwasserstoffes, als Ordinate, die Zeit als Abszisse auf, so erhält man 2 Kurven, wie in Figur 1 dargestellt, je nachdem man

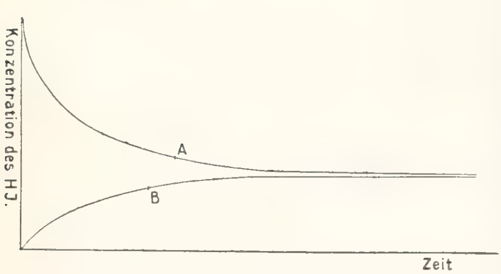


Fig. 1.

von der einen oder von der anderen Seite, also von Jodwasserstoff oder von Jod und Wasserstoff ausgeht. Ist nun z. B. in A die Geschwindigkeit so klein, daß keine Veränderung mehr zu bemerken ist, so zeigt doch der Gegenversuch, dessen Kurve sich vielleicht bis B verfolgen läßt, daß in A noch nicht das Gleichgewicht erreicht war.

Die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes aus den Gesetzen der chemischen Kinetik ist zwar anschaulich, vermag aber nicht genügende Sicherheit für die allgemeine Gültigkeit dieses wichtigen Gesetzes zu gewähren. Denn die Gesetze der chemischen Kinetik lassen sich nur entweder rein empirisch oder auf Grund hypothetischer Vorstellungen ableiten und außerdem werden die Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe sehr häufig durch Störungen kompliziert (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik"). Dagegen geht aus der thermodynamischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes hervor, daß dieses ganz allgemein gilt und nur voraussetzt, daß für die betreffenden Stoffe die Gasgesetze bezw. die diesen analogen Gesetze verdünnter Lösungen gelten.

4c) **Ableitung des Massenwirkungsgesetzes aus der Thermodynamik.** Der Beweis des Massenwirkungsgesetzes ist auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik (vgl. die Artikel „Thermochemie" und „Energielehre") auf sehr verschiedene Weise geführt worden (Horstmann, Gibbs, van't Hoff). Am einfachsten geht man (nach van't Hoff) davon aus, daß nach dem zweiten Hauptsatz die bei einem isothermen, reversiblen Prozeß geleistete oder gewonnene Arbeit unabhängig vom Wege ist.

Als reversibel wird bekanntlich ein Prozeß dann bezeichnet, wenn in jedem Augenblick die Kraft bis auf ein unendlich kleines gleich der Gegenkraft ist, d. h. ein reversibler Prozeß ist ein solcher, bei welchem nur Gleichgewichtszustände durchlaufen werden.

Betrachten wir wieder das Beispiel

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

und stellen wir uns vor, wir hätten Gefäße, in denen sich die Stoffe Wasserstoff, Jod und Jodwasserstoff in bekannten Konzentrationen in gasförmigem Zustande befinden, und zwar nehmen wir der Einfachheit halber an, daß diese Konzentrationen alle gleich 1 sind, d. h. daß die Vorratsgefäße je 1 Mol des betreffenden Stoffes pro Liter enthalten, und ferner Gefäße, in welchen sich Gemische dieser Gase im Gleichgewicht befinden. In allen Gefäßen herrsche dieselbe Temperatur und sie seien so groß bezw. enthalten so viel von den einzelnen Stoffen, daß die Entnahme oder Hinzufügung eines Moles keine merkliche Aenderung der Konzentration hervorbringt. Die Temperatur sei so gewählt, daß sich Jodwasserstoff einige Zeit aufbewahren läßt, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden.

Es werden nun gleichzeitig je 1 Mol

Wasserstoff und Jod aus den betreffenden Vorratsgefäßen reversibel in ein Gleichgewichtsgefäß und 2 Mole Jodwasserstoff reversibel aus dem Gleichgewichtsgefäß in das entsprechende Vorratsgefäß gebracht. Dabei wird dafür gesorgt, daß das Gleichgewicht in dem Gleichgewichtsgefäß stets erhalten bleibt, d. h. daß in dem Maße, als H_2 und J_2 hinein-, HJ hinaustransportiert wird, der Umsatz erfolgt. Das läßt sich eventuell durch Anwendung von Katalysatoren erreichen (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik").

Dann ist das Endresultat, unabhängig davon, welches von den Gleichgewichtsgefäßen wir benützt haben, daß die Reaktion

$$H_2 + J_2 = 2HJ$$

sich isotherm und reversibel vollzogen hat, wobei 2 Mole Jodwasserstoff von der Konzentration 1 aus Jod und Wasserstoff von der Konzentration 1 sich gebildet haben. Die dabei im ganzen gewonnene oder geleistete Arbeit muß nun nach dem oben Gesagten unabhängig vom Wege sein, also bei Benützung jeder beliebigen Gleichgewichtsmischung denselben Wert haben.

Diese Arbeit setzt sich zusammen aus den Arbeiten, welche gewonnen werden, wenn je 1 Mol Wasserstoff und Jod aus den betreffenden Vorratsgefäßen in das Gleichgewichtsgefäß reversibel transportiert wird, und der Arbeit, welche erforderlich ist, um 2 Mole Jodwasserstoff aus dem Gleichgewichtsgefäß in das Vorratsgefäß zu bringen. Die Konzentrationen in dem benützten Gleichgewichtsgefäß seien C_{H_2}, C_{J_2}, C_{HJ}. Die gewonnene Arbeit setzt sich dann zusammen aus der Arbeit, welche gewonnen wird, wenn 1 Mol Wasserstoff aus einem Raum, in dem seine Konzentration 1 beträgt, reversibel in einen solchen gebracht wird, in dem seine Konzentration C_{H_2} beträgt, diese Arbeit sei mit A_1 bezeichnet, zweitens aus der analogen Arbeit für 1 Molekül Jod, A_2, drittens aus der umgekehrten Arbeit für 2 Mole Jodwasserstoff, A_3. Es soll also

$$A_1 + A_2 + A_3 = A$$

unabhängig von der speziell benützten Gleichgewichtsmischung einen für die betreffende Temperatur konstanten Wert haben.

Nun wird bei der Ueberführung eines Moles eines Gases aus einem Raum, in dem dieses Gas sich in der Konzentration C_1 befindet, in einen solchen, wo diese Konzentration C_2 beträgt, die Arbeit

$$RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

gewonnen (vgl. den Artikel „Gase"). Hier bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, bei der der Prozeß stattfindet, ln den natürlichen Logarithmus. Es ist also:

$$A_1 = RT \ln \frac{1}{C_{H_2}}, \quad A_2 = RT \ln \frac{1}{C_{J_2}},$$

$$= -RT \ln C_{H_2} \qquad = -RT \ln C_{J_2}$$

$$A_3 = 2RT \ln \frac{C_{HJ}}{1}$$

$$= RT \ln C_{HJ}^2$$

Es soll also

$$-RT \ln C_{H_2} - RT \ln C_{J_2} + RT \ln C_{HJ}^2$$

$$= RT(\ln C_{HJ}^2 - \ln C_{H_2} - \ln C_{J_2}) = RT \ln \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}$$

unabhängig von den speziellen Werten von C_{H_2}, C_{J_2}, C_{HJ}, wenn diese nur Gleichgewichtskonzentrationen sind, einen konstanten Wert haben. Es ist also

$$RT \ln \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}} = \text{Konst.} = A.$$

Da R eine Konstante ist, die Temperatur T konstant gehalten wird, muß auch der Ausdruck $\frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}$ einen konstanten Wert haben, was zu beweisen war.

Wir haben diesen Ausdruck oben mit K bezeichnet und erhalten daher schließlich die Gleichungen

$$\frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}} = K, \quad RT \ln K = A = \text{konst.}$$

4d) **Die Affinität.** In der Gleichung

$$RT \ln K = A$$

bedeutet A die Arbeit, welche bei reversibler Leitung von der Reaktion geleistet wird. Bekanntlich liefert ein Vorgang bei reversibler Leitung die größte Arbeit, die er überhaupt zu leisten vermag (vgl. die Artikel „Thermochemie" und „Energielehre"). Man bezeichnet deshalb A als die maximale Arbeit des Vorgangs.

Die hier in bezug auf ein gasförmiges System angestellten Ueberlegungen gelten natürlich ohne weiteres auch für Systeme in verdünnten Lösungen, wo die Gasgesetze gelten.

Durch die obige Gleichung ist die maximale Arbeit auf das engste mit der Gleichgewichtskonstante verknüpft. Sie ist um so größer, je größer die Gleichgewichtskonstante, und diese ist um so größer, je größer im Gleichgewicht die Konzentration des Jodwasserstoffs, je kleiner die Konzentration des Wasserstoffs und des Jods ist, d. h. je vollständiger die Reaktion

$$H_2 + J_2 = 2HJ$$

von links nach rechts, je weniger vollständig

sie in der umgekehrten Richtung verläuft. Verbindungen, welche im Gleichgewicht nur wenig zerfallen sind, werden als sehr beständig bezeichnet. Und von sehr beständigen Verbindungen hatte man sich früher die Vorstellung gebildet, ihre Bestandteile würden durch besonders große „chemische Verwandtschaft“ oder Affinität zusammengehalten (vgl. den Artikel „Chemische Verwandtschaft“). Es gelang jedoch durch lange Zeit nicht, ein geeignetes Maß für die Affinität zu finden. Erst van't Hoff hat 1884 in seinen Etudes de dynamique chimique auf Grund der obigen Gleichung die maximale Arbeit der Reaktionen als Maß für ihre Affinität aufgestellt. Entsprechend dieser Definition wird die Affinität 0, wenn A=0, d. h. wenn K=1. Dann sind sämtliche Stoffe in der Konzentration 1 miteinander im Gleichgewicht. Es besteht also in einem solchen Gemisch weder die Tendenz, aus den Komponenten der Konzentration 1 die Verbindung in der Konzentration 1 zu erzeugen, noch die Tendenz der Verbindung von der Konzentration 1, in die Komponenten von der Konzentration 1 zu zerfallen. Wird K kleiner als 1, dann wird A negativ, dann entspricht dem Gleichgewicht mit den Komponenten von den Konzentrationen 1 eine Konzentration der Verbindung, welche kleiner ist als 1. Es würde also Arbeit aufgewendet werden müssen, um aus den Komponenten in den Konzentrationen 1, in der oben beschriebenen Weise, die Verbindung von der Konzentration 1 zu erzeugen.

5. Homogene Gleichgewichte erster Ordnung. 5a) Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck und vom Volumen. Betrachten wir nun zunächst homogene Gleichgewichte erster Ordnung. Hier sind zwei Typen möglich, die durch die Gleichungen

$$A \rightleftarrows A' \text{ und } nA \rightleftarrows A_n$$

charakterisiert sind. Im ersten Fall wandeln sich isomere Substanzen im engeren Sinne ineinander um, im zweiten spricht man von Assoziation oder Dissoziation, je nachdem die einfache oder die polymere Form als die normale betrachtet wird.

Im ersteren Falle nimmt das Massenwirkungsgesetz die einfache Form an

$$\frac{C_A}{C_A'} = K$$

es ist also das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Isomeren im Gleichgewicht konstant. Setzt man für die Konzentrationen den Quotienten aus der Zahl der vorhandenen Mole M_A bezw. M_A' und dem Volumen v ein, so erhält man

$$C_A = \frac{M_A}{v}, \; C_A' = \frac{M_A'}{v}, \quad K = \frac{M_A}{M_A'}$$

d. h. die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Mischungen ist unabhängig vom Volumen.

Für den zweiten Fall, Assoziation bezw. Dissoziation, erhalten wir dagegen

$$C_A = \frac{M_A}{v} \quad C_{A_n} = \frac{M_{A_n}}{v}$$

$$K = \frac{C_{A_n}}{C_A^n} = \frac{\frac{M_{A_n}}{v}}{\frac{M_A^n}{v^n}}$$

$$K = \frac{M_{A_n} \cdot v^{n-1}}{M_A^n} \text{ oder } \frac{M_{A_n}}{M_A^n} = \frac{K}{v^{n-1}}$$

Hier ist also die Zusammensetzung des Systems nicht unabhängig vom Volumen, vielmehr wird, wie man sieht, das Gleichgewicht durch Vergrößern des Volumens so verschoben, daß die Menge der einfachen Form auf Kosten der Menge der polymeren Form zunimmt, also im Sinne der obigen chemischen Gleichung von rechts nach links.

Wie man sieht, fällt das Volumen dann heraus, wenn in der chemischen Gleichung links und rechts vom Gleichheitszeichen gleichviel Moleküle stehen. Und wenn das nicht der Fall ist, bleibt das Volumen mit einem Exponenten übrig, der gleich der Differenz der Molekülzahlen links und rechts vom Gleichheitszeichen ist, also gleich der mit der Reaktion verbundenen Aenderung der Zahl der Moleküle. Es tut hierbei offenbar nichts zur Sache, ob die Moleküle gleicher oder verschiedener Art sind, die Ueberlegung gilt ebenso für Systeme höherer Ordnung. Gleichgewichte der ersten Art, also zwischen Isomeren im engeren Sinne, sind bisher nur in flüssigen Systemen (Lösungen oder Schmelzen) untersucht, sie finden ihre Behandlung in dem Artikel „Isomerie“ (vgl. auch unten S. 500 und 508). Gleichgewichte der zweiten Art sind außerordentlich häufig.

5b) Dissoziation des Stickstofftetroxyds. Betrachten wir ein besonders gut untersuchtes Beispiel, das Verhalten des Stickstofftetroxyds im gasförmigen Zustande. Sowohl die Dichte, als die Farbe dieses Gases sind in hohem Grade abhängig vom Druck und von der Temperatur. Bei konstanter Temperatur nimmt mit steigendem Druck die Dichte zu, die Färbung ab. Und zwar nähert sich die Dichte mit steigendem Druck immer mehr dem Wert 3,18, welcher der Formel N_2O_4 entspricht, mit sinkendem Druck immer mehr dem Wert 1,59, entsprechend der Formel NO_2. Ließe sich

das Verhalten des Gases nach beiden Richtungen unbegrenzt verfolgen, so würde die Dichte in Abhängigkeit vom Druck das in Figur 2 dargestellte Verhalten zeigen. Dieses

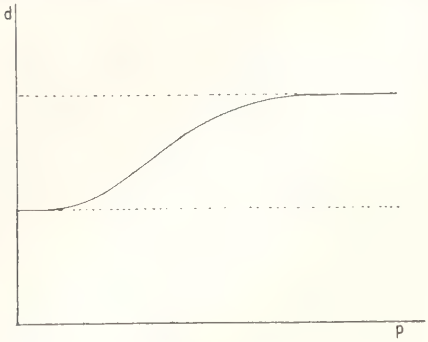


Fig. 2.

Verhalten legt die Annahme nahe, daß in dem Gase ein Gleichgewicht

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

besteht. Denn im Falle eines solchen Gleichgewichts müßten wir nach dem oben auseinandergesetzten erwarten, daß bei sehr großem Volumen, also geringem Druck, das Gleichgewicht ganz nach Seite der Dissoziation, dagegen bei hohem Druck, also bei geringem Volumen, ganz nach der entgegengesetzten Seite verschoben ist.

Nun läßt sich aus der beobachteten Dichte leicht die Lage des Gleichgewichts berechnen, falls ein solches besteht. Sind von je 100 Molekülen des ursprünglich als reines N_2O_4 gedachten Gases im Gleichgewicht 100 α Moleküle in NO_2 zerfallen, dann sind also von je 100 Molekülen N_2O_4 noch $(100 - 100\alpha)$ unzersetzt vorhanden und aus den 100α zerfallenen sind 200α Moleküle NO_2 entstanden. Im ganzen sind also statt der ursprünglich vorhandenen 100 Gasmoleküle $(100-100\,\alpha + 200\,\alpha) = (100 + 100\,\alpha)$ vorhanden. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wird also das Volumen, welches das Gas einnimmt, sich zu jenem, welches es unter denselben Bedingungen in unzersetztem Zustande einnähme, verhalten wie

$$(100+100\,\alpha):100$$

Da die Dichten sich umgekehrt verhalten wie die Volumina, wird sich die für die Formel N_2O_4 berechnete Dichte D zu der beobachteten Dichte d ebenso verhalten, also

$$\frac{D}{d} = \frac{100+100\,\alpha}{100} = 1 + \alpha$$

$$\alpha = \frac{D}{d} - 1$$

Man bezeichnet die Größe α, den dissoziierten Bruchteil des Stoffes, als Dissoziationsgrad. Je größer α, d. h. je mehr von dem N_2O_4 in NO_2 zerfallen ist, desto kleiner muß d sein und umgekehrt. Für $\alpha=0$, also ganz undissoziiertes N_2O_4 erhält man natürlich $d=D$, für $\alpha=1$ also vollständigen Zerfall $d=\frac{D}{2}$.

Das Massenwirkungsgesetz verlangt nun, daß

$$\frac{C^2_{NO_2}}{C_{N_2O_4}} = K.$$

Bezeichnen wir das Volumen, in welchem 1 Mol des Stoffes, d. h. 92 g, enthalten ist, mit v, dann ist,

$$C_{NO_2} = \frac{2\alpha}{v}, \quad C_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{v}.$$

Es ist also
$$\frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K.$$

Nun ist aber nach den Gasgesetzen bei dem Druck p
$$v = \frac{D}{d} \cdot \frac{RT}{p}$$

und da ferner sich oben ergeben hatte,

$$\alpha = \frac{D}{d} - 1$$

erhalten wir

$$\frac{4\left(\frac{D}{d}-1\right)^2}{\left(2-\frac{D}{d}\right)} = K \cdot \frac{D}{d} \cdot \frac{RT}{p}$$

oder umgeformt

$$p \cdot \frac{(D-d)^2}{(2d-D)} = \frac{RT.D}{4} . K = K'.$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen von N a t h a n s o n für die Temperatur 49,7° C wiedergegeben.

p mm	d gef.	d ber.	α	K′
0	—	1,590	1,000	—
26,80	1,663	1,670	0,930	424
93,75	1,788	1,783	0,789	448
182,69	1,894	1,906	0,690	496
261,37	1,963	1,984	0,630	520
497,75	2,144	2,148	0,493	484

Unter „d ber." sind die aus dem Mittelwert der Konstanten zurückberechneten Dichten angeführt. Da kleine Fehler in der Dichtebestimmung schon große Schwankungen in der Konstante verursachen, ist es richtiger, die Gültigkeit der angenommenen Beziehung durch Vergleich der gefundenen und berechneten Dichten zu prüfen. Wie man sieht, stimmen die berechneten mit den gefundenen Werten gut überein.

Da mit dem Zerfall des Stickstofftetroxyds in Dioxyd eine starke Farbenänderung verbunden ist, läßt sich die Lage des Gleichgewichts auch kolorimetrisch ermitteln (vgl. den Artikel „Spektralanalyse"). Denn man darf annehmen, daß reines Tetroxyd farblos ist und die ganze Färbung von dem Dioxyd herrührt. Das Gleichgewicht zwischen Dioxyd und Tetroxyd wurde von Cundall auch in Lösungen untersucht (vgl. unten S. 508).

Gleichgewichte dieses Typus sind sehr häufig. So zeigen z. B. organische Säuren sowohl im Dampfzustand als in gewissen Lösungsmitteln starke Assoziation (vgl. die Artikel „Flüssigkeiten" und „Lösungen").

5c) Abweichungen von den Gasgesetzen und Gleichgewichte. Im Falle des Stickstofftetroxyds wurde aus der Tatsache, daß systematische Abweichungen von den Gasgesetzen auftreten, geschlossen, daß das Gas nicht einheitlich ist, sondern aus zwei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Isomeren von verschiedenem Molekulargewicht besteht. Nun stellen aber bekanntlich die Gasgesetze Grenzgesetze dar, welche nur bei großer Verdünnung bezw. großer Entfernung vom kritischen Zustand (vgl. den Artikel „Aggregatzustände") streng erfüllt sind. A priori erscheint deshalb der obige Schluß nur deshalb berechtigt, weil die Abweichungen von den Gasgesetzen hier ganz abnorm groß sind. Dieser Schluß erfährt dann eine schwerwiegende Stütze dadurch, daß die gemachte Annahme zu einer Uebereinstimmung zwischen den nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten und den beobachteten Dichten führt. Und sie wird schließlich entscheidend bestätigt durch die Tatsache, daß auch die Abhängigkeit der Färbung vom Druck und wie wir sehen werden, auch von der Temperatur die erwartete Größe zeigt.

Die Frage, wann Abweichungen von den Gasgesetzen durch die Annahme von Assoziationen bezw. Dissoziationen erklärt werden sollen, kann heute noch nicht allgemein beantwortet werden, doch scheint es immer häufiger zu gelingen, auch in solchen Fällen, wo die Abweichungen von den Gasgesetzen verhältnismäßig klein sind, das Bestehen von Gleichgewichten wahrscheinlich zu machen (vgl. den Artikel „Gase").

5d) Das Prinzip von Le Chatelier. Es wurde bereits angedeutet, daß die Lage des Gleichgewichts $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ auch von der Temperatur stark beeinflußt wird. Und zwar in dem Sinne, daß die Dissoziation mit steigender Temperatur zunimmt. So ist nach Nathanson die Dichte bei 0° und 251 mm 2,903, daher α=0,102, bei 130° und 248 mm die Dichte 1,601, daher α=0,998, d. h. bei 0° sind unter diesem Druck nur 10% zerfallen, bei 130° ist praktisch alles zerfallen.

Die Beeinflussung der Dissoziation des Stickstofftetroxyds durch Druck und Temperatur bildet ein Beispiel einer allgemeinen Regel.

Wir haben gesehen, daß Gleichgewichte nur dann durch Aenderung des Drucks bezw. Volumens verschoben werden, wenn bei der betreffenden Reaktion sich die Zahl der Moleküle ändert. Da das System mit der kleineren Molekülzahl unter gleichen Umständen ein kleineres Volumen einnimmt, als das mit der größeren Molekülzahl, kann man also sagen: wird ein im Gleichgewicht befindliches System bei konstanter Temperatur komprimiert, dann wird das Gleichgewicht im Sinne der Reaktion verschoben, welche mit einer Volumverringerung verknüpft ist. Eine ganz analoge Beziehung gilt für die Verschiebung des Gleichgewichts durch die Temperatur. Es wird nämlich durch Temperaturerhöhung das Gleichgewicht im Sinne der Reaktion verschoben, welche unter Wärmeaufnahme verläuft. Durch Temperaturerhöhung wird also die endotherme, durch Temperaturerniedrigung die exotherme Reaktion begünstigt (vgl. den Artikel „Thermochemie"). Diese beiden Beziehungen, welche ganz allgemein gelten, bilden Spezialfälle des sogenannten Prinzips von Le Chatelier, welches lautet: Jede Aenderung eines der Faktoren des Gleichgewichts ergibt eine Umwandlung im System nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Aenderung in dem der ursprünglichen Aenderung entgegengesetzten Sinne erfährt.

Diese Beziehungen folgen aus dem Wesen des stabilen Gleichgewichts. Würde z. B. ein Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung im Sinne der exothermen Reaktion verschoben, dann würde dadurch Wärme frei, dadurch stiege die Temperatur weiter, hierdurch würde das Gleichgewicht noch weiter in der Richtung der exothermen Reaktion verschoben und diese Folge würde sich fortsetzen, bis die Reaktion ganz im Sinne der exothermen Reaktion abgelaufen wäre. Umgekehrt würde auf eine kleine Temperaturerniedrigung hin die Reaktion im endothermen Sinne vollständig zu Ende gehen. Man könnte also durch einen beliebig kleinen Eingriff das Gleichgewicht vollständig verschieben, der Gleichgewichtszustand wäre also nicht stabil, sondern labil.

5e) Die Reaktionsisochore. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur läßt sich auch quantitativ berechnen. Wir haben gesehen, daß zwischen der Gleichgewichtskonstante und der maximalen Arbeit der Reaktion die Beziehung besteht $A = RT \ln K$

Nun ist die Abhängigkeit der maximalen Arbeit des Prozesses von der Temperatur gegeben durch die Beziehung $A = U + T\frac{dA}{dT}$ (vgl. den Artikel „Energielehre"). Hier bedeutet U die mit dem Vorgang verbundene Abnahme des Energieinhaltes des Systems, also die Wärme, welche frei wird, wenn der Vorgang ohne Leistung äußerer Arbeit vor sich geht. Da die kalorimetrisch gemessene Wärmetönung Q (vgl. den Artikel „Thermochemie") meist in offenen Gefäßen, also bei konstantem Druck ermittelt wird, sind diese beiden Größen meist nicht streng identisch, doch ist die äußere Arbeit gewöhnlich im Vergleich zu Q so klein, daß man, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, Q statt U benützen kann. Setzt man in der obigen Gleichung für A den Wert RTlnK ein, dann erhält man $\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$. Diese Gleichung wird nach Nernst als Reaktionsisochore bezeichnet, weil sie die Verschiebung des Gleichgewichts durch die Temperatur bei konstantem Volumen angibt, während man das Massenwirkungsgesetz, das die Abhängigkeit des Gleichgewichts von den Konzentrationen bei konstanter Temperatur darstellt, nach Nernst auch als Reaktionsisotherme bezeichnet.

Die obige Gleichung gibt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur nur für eine unendlich kleine Aenderung der letzteren an. Um den Einfluß größerer Temperaturänderungen zu erfahren, muß man die Gleichung integrieren. Nun ist aber auch U von der Temperatur abhängig (vgl. die Artikel „Thermochemie" und „Energielehre"). Aendert sich aber U innerhalb des betrachteten Temperaturgebiets nicht wesentlich, dann kann man es als konstant betrachten und erhält

$$\ln K = \frac{U}{RT} + \text{Konst}$$

oder wenn wir mit K_1 und K_2 die Werte der Gleichgewichtskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2 bezeichnen

$$\ln\frac{K_1}{K_2} = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Man kann mittels dieser Gleichung also entweder aus der für eine Temperatur ermittelten Gleichgewichtskonstante, wenn die Wärmetönung U bekannt ist, die Gleichgewichtskonstante für eine andere Temperatur oder, wenn die Gleichgewichtskonstante für zwei Temperaturen bekannt ist, die Wärmetönung oder schließlich in letzterem Falle auch die Gleichgewichtskonstante für eine dritte Temperatur berechnen.

Die erste Aufgabe ist für die Chemie die wichtigste. Denn die Wärmetönung U läßt sich meist direkt oder indirekt kalorimetrisch ermitteln (vgl. den Artikel „Kalorimetrie"). Dagegen ist die Messung der Gleichgewichte meist nur dann möglich, wenn diese nicht zu weit nach einer Seite verschoben sind. So läßt sich das Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ bei 130° experimentell nicht mehr exakt ermitteln, weil bei dieser Temperatur auch bei höherenDrucken der Zerfall fast vollständig ist. Die Abweichung der gefundenen von den für die Formel NO_2 berechneten Dichten ist dann so klein, daß sie ganz in die Versuchsfehler fällt. Dagegen läßt sich in solchen Fällen aus der Wärmetönung und den bei tieferen Temperaturen gefundenen Gleichgewichtskonstanten die Gleichgewichtskonstante für eine beliebige höhere Temperatur berechnen. Bei der Dissoziation des Stickstofftetroxyds wird Wärme verbraucht. Nach Swart lassen sich die von Nathanson bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte der Gleichgewichtskonstanten am besten unter der Annahme berechnen, daß diese Wärmetönung 13100 cal. beträgt, während Thomsen auf kalorimetrischem Wege 12940 fand. Die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend und man ist daher berechtigt, auch für Temperaturen, bei denen die Messung nicht mehr möglich ist, die Lage des Gleichgewichts zu berechnen.

Besonders häufig und, wie wir sehen werden, vom Standpunkt der Chemie noch wichtiger, ist der Fall, daß das Gleichgewicht bei „gewöhnlicher Temperatur" nicht meßbar ist, aber bei höherer Temperatur meßbar wird, und so auch für gewöhnliche Temperatur berechnet werden kann.

6. Homogene Gleichgewichte zweiter Ordnung. Die Gleichgewichte zweiter Ordnung sind für die Chemie von grundlegender Bedeutung, denn die Frage nach dem chemischen Verhalten zweier Stoffe gegeneinander ist beantwortet, wenn man die Gleichgewichte zwischen den Stoffen einerseits und ihren möglichen Verbindungen andererseits und die Geschwindigkeiten kennt, mit denen sich diese Gleichgewichte einstellen. Ebenso ist für die Frage nach der „Beständigkeit" einer Verbindung das Gleichgewicht zwischen ihr und ihren Bestandteilen und die Geschwindigkeit maßgebend, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt. Die Grundfragen der Chemie führen also in letzter Linie auf die Lehre von den Gleichgewichten und auf die chemische Kinetik zurück (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik").

6a) Begriff der Beständigkeit. Es muß hervorgehoben werden, daß der Ausdruck „Beständigkeit" in zwei wesentlich verschiedenen Bedeutungen gebraucht wird.

Der Chemiker pflegt einen Stoff oder ein System dann beständig zu nennen, wenn innerhalb einer Zeit, deren Dauer sich meist nach praktischen Bedingungen richtet, keine Aenderungen zu beobachten sind, und eine solche auch nicht durch relativ kleine Eingriffe zur Auslösung gebracht werden kann.

In der Gleichgewichtslehre dagegen wird ein System als beständig bezeichnet, wenn es sich in noch so langer Zeit nicht ändern kann, d. h. wenn es sich im Gleichgewicht befindet. So wird der Chemiker Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur als beständig bezeichnen, weil unter diesen Umständen selbst nach Monaten kein merklicher Zerfall dieses Stoffes zu beobachten ist. Im Sinne der Gleichgewichtslehre dagegen ist diese Verbindung ganz unbeständig, weil, wie wir sehen werden (S. 481), dem Gleichgewicht bei Zimmertemperatur fast vollständiger Zerfall in die Elemente entspricht.

Im folgenden soll der Ausdruck „beständig" nur im Sinne der Gleichgewichtslehre gebraucht werden, Systeme oder Stoffe, welche keine merkbaren zeitlichen Veränderungen zeigen, dagegen als „haltbar" bezeichnet werden.

6b) Die Halogenwasserstoffgleichgewichte. Wir haben die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für das Gleichgewicht $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ bereits erörtert. Dieses Gleichgewicht ist besonders eingehend und exakt untersucht. Es liegen Messungen von Bodenstein vor, der die Gleichgewichtskonstante zwischen 280° und 520° bei 11 Temperaturen mit großer Genauigkeit ermittelte. Bei höherer Temperatur hat Vogel von Falckenstein Messungen angestellt. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate dieser Arbeiten wiedergegeben.

t	α	K	U
280	0,178	85,3	1886
440	0,219	50,7	3391
520	0,245	38,1	4444
1022	0,329	16,6	
1217	0,376	11,0	

Unter t sind die Temperaturen in Celsiusgraden, unter α die Zersetzungsgrade, d. h. die Bruchteile des ursprünglich vorhandenen Jodwasserstoffs angeführt, welche im Gleichgewicht zersetzt sind, wenn man von reinem Jodwasserstoff ausgeht. $\alpha = 0,25$ heißt also z. B., daß im Gleichgewicht 75% des Jodwasserstoffs noch unzersetzt, 25% als Wasserstoff und Jod vorhanden sind. Die in der dritten Spalte angeführten Konstanten K sind die aus den Zersetzungsgraden berechneten Gleichgewichtskonstanten. Es ist $\frac{C^2_{HJ}}{C_{J_2} \cdot C_{H_2}} = K$ und da, ähnlich wie oben (vgl. S. 475) $C_{HJ} = \frac{1-\alpha}{v}$ $C_{J_2} = C_{H_2} = \frac{\alpha}{2v}$ so ist $K = \frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2}$. Das Gleichgewicht wurde nicht zu noch höheren Temperaturen verfolgt, weil dann durch die Dissoziation der Jodmoleküle in Jodatome Komplikationen eintreten. Wie man sieht, ändert sich das Gleichgewicht nur wenig mit der Temperatur. Das hängt damit zusammen, daß die Wärmetönung der Reaktion sehr klein ist. Diese Wärmetönung ist sehr stark abhängig von der Temperatur und die Abhängigkeit läßt sich aus experimentellen Gründen nicht direkt ermitteln oder nach der in anderen Fällen üblichen Art berechnen (vgl. den Artikel „Thermochemie"). Man kann sie jedoch mit Hilfe der Formel der Reaktionsisochore (vgl. oben S. 477 aus den für je zwei wenig verschiedene Temperaturen gefundenen Gleichgewichtskonstanten berechnen. So erhielt Bodenstein die in der Tabelle unter U angeführten Werte. Bodenstein gelangte so auch zu einem Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante. Es ist von besonderem Interesse zu wissen, wie das Gleichgewicht bei „gewöhnlicher Temperatur" liegt. Direkt messen läßt es sich hier nicht, weil, wie bereits erwähnt, die Reaktion hier zu langsam vor sich geht. Aus Bodensteins Berechnungen ergibt sich für 30° K=154, $\alpha = 0,0024$. Bei 30° sind also nur 0,24% des Jodwasserstoffs im Gleichgewicht zerfallen. Aus den Gleichgewichtskonstanten können wir mit Hilfe der oben gewonnenen Gleichung $A = RT \ln K$ die maximale Arbeit oder Affinität der Reaktion berechnen. So erhält man z. B. für 30° $A = RT \ln 154 = 1,985 . 303 . 2,3023 \log 154 = 3300$ cal. Könnte man also bei 30° in der oben geschilderten Weise, aus je einem Mol Wasserstoff und Joddampf von der Konzentration 1, zwei Mole Jodwasserstoff von der Konzentration 1 erzeugen, dann würde dieser Vorgang die eben berechnete Arbeit liefern (über die direkte Messung derartiger Arbeiten vgl. unten S. 479). Bei einer höheren Temperatur, welche jedenfalls noch ziemlich weit über 1200° liegt, würde für α der Wert 0,50 erreicht. Dort würde K=1. Bei dieser Temperatur würde also die Affinität = 0 im Sinne der oben S. 474 gegebenen Ausführungen.

Dem Jodwasserstoffgleichgewicht formell völlig analog sind die Gleichgewichte

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl \qquad H_2 + Br \rightleftarrows 2HBr,$$

doch ist das Verhalten der entsprechenden Systeme bei oberflächlicher Betrachtung ein von dem des Jodwasserstoffgleichge-

wichtes ganz verschiedenes. Denn innerhalb der leicht zugänglichen Temperaturen ist eine Zersetzung von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff in ihre Bestandteile nicht zu beobachten und die Vereinigung der Elemente scheint stets vollständig stattzufinden. Eine genauere Untersuchung zeigt aber, daß der Unterschied nur graduell ist. Die Bildung des Bromwasserstoffes und Chlorwasserstoffes aus den Elementen erfolgt in ausgesprochen exothermen Reaktionen, wie aus den thermochemischen Gleichungen hervorgeht.

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44000 \text{ cal},$$
$$H_2 + Br_2 = 2HBr + 24200 \text{ cal}.$$

Es ist also zu erwarten, daß das Gleichgewicht durch Erhöhung der Temperatur beträchtlich nach links im Sinne der chemischen Gleichungen verschoben wird, daß also die Zersetzung bei höheren Temperaturen eher zu bemerken sein wird. Dies ist auch der Fall. Oberhalb 1000° ist nach Vogel v. Falckenstein Bromwasserstoff und bei 1600° nach Löwenstein Chlorwasserstoff merklich zersetzt. Es haben sich folgende Daten ergeben.

t	HBr. α	K
1024	0,0050	16.10^4
1107	0,0073	$7,5.10^4$
1222	0,0108	$3,4.10^4$
Für HCl liegt nur eine direkte Messung vor:		
1556	0,0027	$5,4.10^5$

6c) Elektromotorische Kraft und Gleichgewicht. Aus diesen bei so hohen Temperaturen erhaltenen Resultaten und den Wärmetönungen mit Hilfe der Reaktionsisochore die Lage des Gleichgewichts und damit auch die Affinität dieser Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur zu berechnen, wäre ein gewagtes Unternehmen, wenn es keine Möglichkeit gäbe, die Resultate solcher Berechnungen experimentell zu prüfen. Denn die Sicherheit einer Extrapolation ist natürlich um so zweifelhafter, je weiter man sich von dem experimentell untersuchten Gebiet entfernt und die Berechnung der Zersetzungsgrade von bei Zimmertemperatur so beständigen Verbindungen, wie etwa Chlorwasserstoff, führt zu Konzentrationen, die so weit unter all dem liegen, was sich chemisch beobachten, ja überhaupt anschaulich vorstellen läßt, daß man ohne direkte experimentelle Kontrolle geneigt sein könnte, an der Realität der Rechnungsergebnisse zu zweifeln. Häufig ist es jedoch möglich, die Ergebnisse solcher Extrapolationen auf einem ganz unabhängigen Wege bei gewöhnlicher Temperatur zu kontrollieren. Und hierbei wurden die Resultate der theoretischen Berechnungen meist glänzend bestätigt (vgl. auch unten S. 482).

Da die maximale Arbeit einer Reaktion durch die Gleichung (vgl. oben S. 474) $A = RT \ln K$ mit der Gleichgewichtskonstante verknüpft ist, kann man letztere auch für Temperaturen, bei denen die Lage des Gleichgewichts der Beobachtung nicht mehr zugänglich ist, ermitteln, wenn es gelingt, erstere zu bestimmen. Nun ist (vgl. oben S. 473) die maximale Arbeit unabhängig von dem Wege auf dem das System von dem einen Zustand in den anderen Zustand gelangt, vorausgesetzt, daß der Vorgang bei konstanter Temperatur und reversibel vor sich geht. Läßt sich die zu untersuchende Reaktion zum Aufbau einer reversiblen galvanischen Kette verwenden, dann ist die von dieser pro Mol Umsatz geleistete elektrische Arbeit gleich der maximalen Arbeit der Reaktion (vgl. den Artikel „Galvanische Ketten"). Nun ist die von der Kette geleistete elektrische Arbeit gleich dem Produkt aus der elektromotorischen Kraft der Kette und der durchgegangenen Elektrizitätsmenge. Wenn in einer Kette die Reaktion $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ vor sich geht, beträgt die durchgegangene Elektrizitätsmenge 2.96540 Coulombs (vgl. den Artikel „Galvanische Ketten"). Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist, nach Messungen von Dolezalek, bezogen auf Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Chlor von Atmosphärendruck bei 30° 0,97 Volt. Es ist in diesem Fall vollständig gleichgültig, ob man die Werte auf Atmosphärendruck oder die Konzentration 1 bezieht, da es sich ja hier um eine Reaktion handelt, welche ohne Aenderung der Molekülzahl verläuft, der betreffende Faktor also herausfällt. Es ist also: $A = 2.96540 . 0,97$ Joule

$$= \frac{2.96540 . 0,97}{4,189} \text{ cal}$$
$$= 44800 \text{ cal}$$

Daraus folgt: $K = 2,2 . 10^{32}$,
$\alpha = 6,6 . 10^{-17}$.

Ebenso ergibt sich nach Messungen von Bodenstein für die Bildung von Bromwasserstoff bei 30° $A = 25500$ cal. Daher $K = 2,6 . 10^{18}$, $\alpha = 6 . 10^{-10}$. Als man nun aus diesen Ergebnissen der Messungen elektromotorischer Kräfte und den Wärmetönungen (unter Berücksichtigung ihrer Abhängigkeit von der Temperatur) die Gleichgewichte für hohe Temperaturen berechnete, erhielt man Werte, die mit den oben angeführten, direkt gefundenen vorzüglich übereinstimmen. Im Falle des Clorwasserstoffgleichgewichts

ließ sich übrigens die Richtigkeit der Berechnungen noch auf einem anderen Wege prüfen (vgl. unten S. 483).

6d) Gleichgewicht und Wärmetönung. Ein Vergleich der Wärmetönungen der drei betrachteten Reaktionen mit der Beständigkeit der gebildeten Verbindungen zeigt, daß hier ein gewisser Parallelismus besteht. Je größer die Wärmetönung, desto weniger ist im Gleichgewicht die Verbindung zersetzt, desto beständiger ist sie also, und desto größer die Gleichgewichtskonstante. Und da die Gleichgewichtskonstante in enger Beziehung zur Affinität steht, gilt dieser Parallelismus auch für diese. Vergleichen wir nun die Werte der Affinität und der Wärmetönung für die drei Reaktionen

	$H_2+Cl_2=2HCl$,	$H_2+Br_2=2HBr$,	$H_2+J_2=2HJ$
A	44800	25500	3300
U	44000	24200	? Klein, vielleicht negativ

so sehen wir, daß nicht nur ein Parallelismus besteht, sondern daß bei den beiden ersten Reaktionen A und U nahezu gleich sind. Nun besteht zwischen Affinität und Wärmetönung, wie bereits erwähnt (S. 477), die Beziehung

$$A-U=T\frac{dA}{dT}.$$

Wenn hier nun der Ausdruck $T\frac{dA}{dT}$ im Vergleich zu U nicht groß ist, wird sich U von A relativ wenig unterscheiden. Ein solches Verhalten wird nun vor allem dann zu erwarten sein, wenn T klein ist. Für $T=0$ wird $A-U=0$, $A=U$. Beim absoluten Nullpunkt wäre also die Affinität bezw. die maximale Arbeit der Reaktion gleich der Wärmetönung. Und der Unterschied zwischen A und U wird für dieselbe Reaktion immer größer, je weiter man sich vom absoluten Nullpunkt entfernt. Immerhin aber wird häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. bei ungefähr 300° absolut $T\frac{dA}{dT}$ noch klein im Vergleich zu U sein. Es wird also bei gewöhnlicher Temperatur sehr häufig die Wärmetönung wenigstens ein angenähertes Maß der Affinität und damit auch der Lage des Gleichgewichts geben. Und das wird offenbar um so eher der Fall sein, je größer U ist. Denn neben einem großen Wert von U wird auch bei gewöhnlicher Temperatur $T\frac{dA}{dT}$ noch keine wesentliche Rolle spielen.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß bei Reaktionen, die sich unter großer Wärmetönung vollziehen, diese bei niederer Temperatur ein ungefähres Maß der Affinität bildet. Dagegen wird dieses Mittel, die Affinität einer Reaktion zu schätzen, bei höherer Temperatur und bei Reaktionen mit kleiner Wärmetönung völlig versagen. Bei Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff könnte man, wie aus den oben gegebenen Daten hervorgeht, ohne einen großen Fehler zu begehen, unter der Annahme, daß $U=A$, die Gleichgewichtskonstante bezw. die elektromotorische Kraft für gewöhnliche Temperatur aus der Wärmetönung berechnen. Derartige Fälle hatten ursprünglich Helmholtz und Thomson zu der Aufstellung der nach ihnen benannten Regel bewogen, wonach A und U stets identisch sein sollte (vgl. hierüber und über die Berechnung der Affinität bezw. der Gleichgewichtskonstante aus der Wärmetönung mit Hilfe des Nernstschen Theorems den Artikel „Thermochemie").

Wir hätten natürlich dieselben Betrachtungen auch für die umgekehrten Reaktionen anstellen können. Es sind dann die Affinitäten und die Wärmetönungen negativ, entsprechend der Tatsache, daß diese Reaktionen nur sehr beschränkt, eben bis zu den oben angeführten unmeßbar kleinen Zersetzungsgraden, und unter Wärmeaufnahme verlaufen. Wir können also, so weit Reaktionen mit größeren absoluten Werten der Wärmetönung in Betracht kommen, sagen, daß bei tieferen Temperaturen die exothermen, bei hohen Temperaturen die endothermen überwiegen.

Stoffe, die sich aus den Elementen unter Wärmeaufnahme bilden, werden im Gegensatz zu den bisher besprochenen um so beständiger sein, je höher die Temperatur ist. Und wenn die Wärmetönung einen großen negativen Wert hat, wird die betreffende Verbindung im Gleichgewicht mit ihren Komponenten erst bei sehr hohen Temperaturen meßbare Konzentrationen erreichen

6e) Endotherme Verbindungen. Eine Reaktion, welche der Bildung der Halogenwasserstoffe aus ihren Elementen formell völlig analog ist, aber ausgesprochen endotherm verläuft, ist die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen. Die thermochemische Gleichung lautet

$$N_2+O_2=2NO-43200 \text{ cal.}$$

Dem eben Auseinandergesetzten entsprechend, liegt das Gleichgewicht

$$N_2+O_2\rightleftharpoons 2NO$$

bei gewöhnlicher Temperatur ganz links und erreicht erst bei so hohen Temperaturen meßbare Konzentrationen von Stickoxyd, daß die Ueberwindung der experimentellen Schwierigkeiten, welche der Messung entgegenstehen, erst vor kurzer Zeit gelungen ist. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die absolute Temperatur,

in der zweiten die beobachteten, in der dritten die mittels der Reaktionsisochore berechneten Volumprozente Stickoxyd, die im Gleichgewicht bei der betreffenden Temperatur in Luft vorhanden sind (nach Nernst).

T	% NO gef.	% NO ber.
1500	—	0,10
1811	0,37	0,35
2195	0,97	0,98
2695	2,23	2,35
3200	—	4,39

Ein zweites Beispiel einer wichtigen endothermen Bildungsreaktion ist die Bildung des Ozons aus Sauerstoff. Obwohl erster Ordnung möge dieses Gleichgewicht hier seine Stelle finden. Die thermochemische Gleichung lautet

$$\frac{3O_2}{2} = O_3 - 34000 \text{ cal.}$$

Aus Messungen elektromotorischer Kräfte fand Jahn bei Zimmertemperatur für die Affinität der Ozonbildung A=30000 cal. Die Affinität ist also nicht sehr verschieden von der Wärmetönung, wenn auch die Differenz wesentlich größer ist als beim Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff (es hängt das zum Teil damit zusammen, daß hier links und rechts vom Gleichheitszeichen der chemischen Gleichung nicht gleichviel Moleküle stehen, vgl. Nernstsches Theorem in dem Artikel „Thermochemie"). Demnach liegt, wie aus der großen negativen Affinität hervorgeht, das Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur bei äußerst kleinen Ozonkonzentrationen. Sichere Messungen über die Lage dieses Gleichgewichts bei höheren Temperaturen liegen nicht vor. Eine von Jahn mit Hilfe des bei Zimmertemperatur gefundenen Wertes und der Wärmetönung vorgenommene Schätzung ergibt, daß Sauerstoff von Atmosphärendruck bei 2200° mit Ozon von etwa $^1/_5$ Atmosphäre im Gleichgewicht sein dürfte.

6f) Das Knallgasgleichgewicht. Das Gleichgewicht $2H_2+O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, welches gewöhnlich als Knallgasgleichgewicht bezeichnet wird, ist von großer chemischer Bedeutung, da es zu einer Reihe anderer Gleichgewichte in enger Beziehung steht. Wasser ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur eine der beständigsten Verbindungen, was man nach dem oben Gesagten auch aus seiner großen Bildungswärme, 57580 cal. pro Mol gasförmiges Wasser, erwarten darf. Demgemäß wird der Zerfall des Wasserdampfes in seine Bestandteile erst bei sehr hohen Temperaturen merklich. Da bei dem Zerfall die Molekülzahl wächst, ist das Gleichgewicht zum Unterschied von den Gleichgewichten zwischen den Halogenwasserstoffen und ihren Elementen vom Druck abhängig. Die Dissoziation des Wasserdampfes wurde von verschiedenen Autoren (Nernst und seinen Schülern) bei verschiedenen höheren Temperaturen bestimmt. Die Resultate stimmen mit den nach der Reaktionsisochore unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur berechneten vorzüglich überein. Die folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die für verschiedene Temperaturen und Drucke gefundenen bezw. berechneten Dissoziationsgrade (nach Nernst und v. Wartenberg, gekürzt).

T	10 Atm.	1 Atm.	0,1 Atm.
1000	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
1500	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
2000	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$
2500	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$

Für gesättigten Wasserdampf bei 17° C (0,0191 Atmosphären) ergibt die Berechnung $\alpha=1{,}80 \cdot 10^{-27}$. Wasserdampf von Atmosphärendruck entspräche bei derselben Temperatur $\alpha=0{,}48 \cdot 10^{-27}$. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem oben für Chlorwasserstoff gefundenen zeigt, daß Wasserdampf bei Zimmertemperatur noch weniger dissoziiert ist als Chlorwasserstoff, während, wie sich aus den entsprechenden Werten ergibt, bei hohen Temperaturen das Umgekehrte der Fall ist. Das kommt daher, daß das Knallgasgleichgewicht infolge der größeren Wärmetönung stärker von der Temperatur abhängt, als das Chlorwasserstoffgleichgewicht (vgl. auch unten S. 483).

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt $\frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}} = K$. Nun ist, wenn man von 1 Mol H_2O ausgeht und mit v das Volumen bezeichnet, in dem 18g enthalten sind: $C_{H_2O} = \frac{1-\alpha}{v}$, $C_{H_2} = \frac{\alpha}{v}$, $C_{O_2} = \frac{\alpha}{2v}$. Also: $\frac{2(1-\alpha)^2 v}{\alpha^3} = K$. Und da $pv = RT\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)$, weil aus 1 Mol $\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)$ Mole geworden sind, wird schließlich:

$$\frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)RT}{\alpha^3 p} = K$$

Wir wollen die Arbeit berechnen, welche aus der reversiblen Bildung von einem Mol gesättigten Wasserdampfs aus Wasserstoff und Sauerstoff von Atmosphärendruck bei 17° gewonnen werden kann. Es ist nicht nötig, erst die Gleichgewichtskonstante zu berechnen. Man kann unter Berücksichtigung der S. 473 angestellten Ueberlegungen direkt vom Dissoziationsgrad ausgehen. Die

Partialdrucke sind im Gleichgewicht $p_{H_2O} = 0{,}0191$ Atm., $p_{H_2} = 0{,}0191 . 1{,}8 . 10^{-27}$ Atm., $p_{O_2} = \frac{0{,}0191}{2} . 1{,}8 . 10^{-27}$ Atm., es ist daher:

$$A = RT\ln\frac{1}{p_{H_2}} + \frac{RT}{2}\ln\frac{1}{p_{O_2}} - RT\ln\frac{1}{p_{H_2O}} = 56780 \text{ cal.}$$

Dieser aus den bei hohen Temperaturen gemessenen Gleichgewichten extrapolierte Wert stimmt mit den Messungen elektromotorischer Kräfte (Haber, Lewis, Brönsted) vorzüglich überein. Dieser Wert für die maximale Arbeit unterscheidet sich von der Wärmetönung U immerhin etwas mehr als im Falle der Halogenwasserstoffe (vgl. das oben beim Ozon Gesagte).

6g) Die Dissoziation des Kohlendioxyds. Dem Knallgasgleichgewicht völlig analog und von gleicher chemischer Bedeutung ist das Gleichgewicht $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$. Auch dieses Gleichgewicht wird erst bei hohen Temperaturen direkt meßbar. Die Wärmetönung ist noch größer als bei der Wasserbildung. Sie beträgt 68000 cal. pro Mol Kohlendioxyd. Die Dissoziationsgrade für verschiedene Drucke und Temperaturen gehen aus folgender Tabelle hervor (nach Nernst und v. Wartenberg, gekürzt)

T	10 Atm.	1 Atm.	0,1 Atm.
1000	$7{,}3 . 10^{-8}$	$1{,}6 . 10^{-7}$	$7{,}3 . 10^{-7}$
1500	$1{,}9 . 10^{-4}$	$4{,}1 . 10^{-4}$	$1{,}9 . 10^{-3}$
2000	$8{,}2 . 10^{-3}$	$1{,}8 . 10^{-2}$	$7{,}9 . 10^{-2}$
2500	$7{,}1 . 10^{-2}$	$1{,}6 . 10^{-1}$	$5{,}3 . 10^{-1}$

Diesen Dissoziationsgleichgewichten formell analog sind die Gleichgewichte, welche sich in Lösungen von Elektrolyten einstellen (vgl. die Artikel „Dissoziation, elektrolytische Dissoziation“, „Hydrolyse“, „Salze“ usw.).

7. Homogene Gleichgewichte dritter Ordnung. Zusammengesetzte Gleichgewichte. 7a) Das Gleichgewicht des Deacon-Prozesses. Nach den einfachen Bildungsreaktionen spielen die doppelten Umsetzungen die wichtigste Rolle in der Chemie. Dementsprechend beansprucht die Frage, wie weit eine solche Reaktion unter gegebenen Umständen verläuft, und wodurch die Grenze des Umsatzes im einzelnen Fall beeinflußt werden kann, besonderes Interesse. Betrachten wir die Reaktion $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$. Diese Reaktion wird bekanntlich zur technischen Darstellung von Chlor verwendet. Die Reaktion verläuft nur bei sehr hohen Temperaturen genügend rasch. Sie wird aber durch gewisse Fremdstoffe, z. B. Kupferchlorid, Platinchlorid beschleunigt oder katalysiert (vgl. die Artikel „Katalyse“ und „Chemische Kinetik“). Und hierauf beruht das unter dem Namen Deacon-Prozeß bekannte technische Verfahren der Chlordarstellung. Da die Anwesenheit der Katalysatoren das Gleichgewicht nicht beeinflußt, läßt sich dasselbe mit ihrer Hilfe auch bei tieferen Temperaturen leicht messen.

Es stellt sich also das Gleichgewicht $4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$ ein, welches wir kurzweg als Deacon-Gleichgewicht bezeichnen wollen. Nun werden aber, wie wir gesehen haben, sowohl Chlorwasserstoff als Wasserdampf bei jeder Temperatur im Gleichgewicht bis zu einem gewissen Grade in ihre Elemente gespalten bezw. es gelten bei jeder Temperatur die Gleichungen

$$\frac{C^2_{HCl}}{C_{H_2} . C_{Cl_2}} = K_1, \quad \frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2} . C_{O_2}} = K_2.$$

Wenn also in einem Gemisch von Wasserstoff, Chlor, Wasserdampf und Chlorwasserstoff das Deacon-Gleichgewicht herrscht, müssen auch das Chlorwasserstoff-Gleichgewicht und das Knallgas-Gleichgewicht erfüllt sein, d. h. es muß freier Wasserstoff in einer Konzentration vorhanden sein, welche mit den herrschenden Konzentrationen von Chlorwasserstoff und Chlor einerseits und von Wasserdampf und Sauerstoff andererseits die Gleichungen der beiden zuletzt erwähnten Gleichgewichte erfüllt. Daraus ergibt sich nun, daß, wenn zwei der drei Gleichgewichte bekannt sind, sich das dritte berechnen läßt. Denn kennt man z.B. eine Gleichgewichtsmischung, welche dem Deacon-Gleichgewicht $4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$ entspricht, und ist die Gleichgewichtskonstante des Knallgasgleichgewichtes für die betreffende Temperatur bekannt, dann kann man aus dieser und den Konzentrationen des Wasserdampfes und des Sauerstoffes im Deacon-Gleichgewicht die damit im Gleichgewicht befindliche Wasserstoffkonzentration berechnen. Diese muß aber, wie gesagt, mit den Chlor- und Chlorwasserstoffkonzentrationen des Deacon-Gleichgewichtes das Chlorwasserstoffgleichgewicht erfüllen und es sind daher die Konzentrationen aller drei Bestandteile des letzteren gegeben.

Zu demselben Resultat gelangt man auch rein rechnerisch. Für das Deacon-Gleichgewicht verlangt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{C^2_{Cl_2} . C^2_{H_2O}}{C^4_{HCl} . C_{O_2}} = K$$

andererseits erhält man, wenn man die Gleichung

$$\frac{C^2_{HCl}}{C_{H_2} . C_{Cl_2}} = K_1$$

quadriert und durch den erhaltenen Ausdruck die Gleichung

$$\frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}} = K_2$$

dividiert den Ausdruck:

$$\frac{C^2_{H_2O} \cdot C^2_{Cl_2}}{C^4_{HCl} \cdot C_{O_2}} = \frac{K_2}{K_1^2}.$$

Es ist also $\frac{K_2}{K_1^2} = K.$

Daß sich die Deacon-Reaktion aus den beiden anderen Reaktionen zusammensetzt, ergibt sich auch ohne weiteres aus der Addition der chemischen Gleichungen

$$4HCl = 2H_2 + 2Cl_2$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$
$$4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$$

Das Deacon-Gleichgewicht wurde u. a. von Vogel v. Falckenstein gemessen. Nachstehend einige Werte von K nach den Resultaten dieses Autors.

t	K
386	8,0
419	3,3
450	2,6
600	1,0
650	0,40

Wie man sieht, nimmt K mit steigender Temperatur ab, d. h. je höher die Temperatur, desto weniger weit verläuft die Reaktion im Sinne des Deacon-Prozesses oder mit anderen Worten, bei höherer Temperatur verdrängt Chlor den Sauerstoff aus dem Wasserdampf, bei tieferer Temperatur findet das Umgekehrte statt. Das war zu erwarten, da, wie wir gesehen haben, bei tiefen Temperaturen Wasserdampf schwächer dissoziiert, also beständiger ist als Chlorwasserstoff, bei höheren Temperaturen aber die Verhältnisse umgekehrt liegen. Die Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur ist relativ klein. Auch das ist vorauszusehen, denn die Wärmetönung der Reaktion ist ja nur gleich der Differenz der Wärmetönungen der beiden Teilreaktionen. Die thermochemischen Gleichungen lauten:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \ . \ . \ +116000 \text{ cal.}$$
$$2H_2 + 2Cl_2 = 4HCl \ . \ . \ . \ + 88000 \text{ cal.}$$
$$O_2 + 4HCl = 2H_2O + Cl_2 + 28000 \text{ cal.}$$

Aus seinen Messungen des Deacon-Gleichgewichts und aus den oben zitierten Werten des Knallgasgleichgewichts berechnete Vogel v. Falckenstein einen Zersetzungsgrad des Chlorwasserstoffs für 1556°, welcher mit dem oben zitierten experimentellen Ergebnisse Löwensteins vorzüglich übereinstimmt. Man ermittelt hier die Affinität einer Reaktion gewissermaßen dadurch, daß man ihr eine andere entgegenschaltet. Die Affinität der zusammengesetzten Reaktion ist nur mehr gleich der Differenz der Affinitäten der beiden Teilreaktionen und das Gleichgewicht wird daher viel weiter nach der Mitte gerückt und so leichter zugänglich.

7b) Das Wassergas-Gleichgewicht. Ganz so, wie sich aus dem Knallgas- und Chlorwasserstoffgleichgewicht das Deacon-Gleichgewicht ergibt, kann man aus dem Knallgasgleichgewicht und dem Gleichgewicht der Dissoziation des Kohlendioxyds das Gleichgewicht $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ erhalten.

Das Gemisch dieser vier Gase wird bekanntlich als Wassergas bezeichnet (vgl. den Artikel „Wasser"). In der Technik wird dieses Gemisch dadurch gewonnen, daß man Wasserdampf über glühende Kohlen leitet. Addiert man die Gleichungen

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

so erhält man

$$2H_2O + 2CO = 2H_2 + 2CO_2$$ und

aus den Gleichungen

$$\frac{C^2_{CO_2}}{C^2_{CO} \cdot C_{O_2}} = K_1, \quad \frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}} = K_2$$

ergibt sich: $\frac{C^2_{H_2O} \cdot C^2_{CO}}{C^2_{H_2} \cdot C^2_{CO_2}} = \frac{K_2}{K_1} = K_3.$

Man kann also z. B. aus dem Wassergasgleichgewicht und dem Knallgasgleichgewicht die Dissoziation des Kohlendioxyds berechnen. Im übrigen gelten hier analoge Betrachtungen wie bei dem Deacon-Gleichgewicht. Durch die Gegeneinanderschaltung der mit großer Affinität, also sehr weit nach einer Seite verlaufenden Reaktionen $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ und $2CO + O_2 = 2CO_2$ ergibt sich eine zusammengesetzte Reaktion von geringer Affinität, deren Gleichgewicht ziemlich in der Mitte liegt. Auch hier ist die Wärmetönung klein

$$H_2 + \frac{O_2}{2} = H_2O \ . \ . \ . \ +58000 \text{ cal.}$$
$$CO + \frac{O_2}{2} = CO_2 \ . \ . \ . \ +68000 \text{ cal.}$$
$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O - 10000 \text{ cal.}$$

Wie aus den oben gegebenen Daten hergeht (s. S. 481 und 482) ist bei 1000° Wasserdampf stärker dissoziiert als Kohlendioxyd. Entsprechend der größeren Wärmetönung wächst aber die Dissoziation bei diesem rascher als bei jenem mit steigender Temperatur, so daß bereits bei 1500° die Verhältnisse sich umgekehrt haben. Bei einer Tempe-

ratur zwischen 1000 und 1500° abs. oder zwischen 723° und 1223° C werden also die Gleichgewichtskonstanten der Wasserdampf-Dissoziation und der Kohlendioxyd-Dissoziation einander irgendwo gleich. Dort muß also die Konstante des Wassergasgleichgewichts den Wert 1 passieren, oberhalb dieser Temperatur größer, unterhalb dieser Temperatur kleiner als 1 sein. Das ist auch der Fall, wie aus den Messungen Hahns hervorgeht:

T	k
959	0,53
1059	0,84
1159	1,20
1359	1,96

8. Abhängigkeit der Ordnung der Gleichgewichte von den Versuchsbedingungen. Es wurde bereits hervorgehoben, daß häufig infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit Systeme, welche durchaus nicht im Gleichgewicht sind, innerhalb der längsten zur Beobachtung gelangenden Zeiten keine merklichen Veränderungen zeigen. Anderenfalls wäre es ja gar nicht möglich, Stoffe frei von ihren Elementen herzustellen und aufzubewahren, wenn dem Gleichgewicht merkliche Konzentrationen der Elemente entsprechen. Es sei an das Stickoxyd als besonders auffallendes Beispiel erinnert. Daraus ergibt sich auch eine Konsequenz in bezug auf die Ordnung der Gleichgewichte. Diese muß nämlich durchaus nicht identisch sein mit der Zahl der chemischen Elemente, die in dem System vorkommen. Vielmehr wird jede Verbindung, welche unter den gegebenen Umständen sich nicht merklich zersetzt, in bezug auf die Ordnung des Gleichgewichts sich wie ein Element verhalten. Elemente sind ja nur Stoffe, welche sich stets so verhalten. Besonders augenfällig wird das bei Gleichgewichten, an denen organische Verbindungen beteiligt sind. So sind die oben (S. 475) erwähnten Gleichgewichte zwischen organischen Isomeren erster Ordnung, obwohl es sich meistens um hoch komplizierte Verbindungen handelt, die aus vielen Elementen bestehen. Noch viel häufiger werden wir dieser Erscheinung bei heterogenen Gleichgewichten begegnen.

9. Heterogene Gleichgewichte erster Ordnung. Bekanntlich vermag jeder Stoff in verschiedenen Zuständen aufzutreten, d. h. verschiedene Phasen zu bilden, die man als gasförmig, isotrop flüssig, oder kurzweg flüssig, anisotrop flüssig oder kristallinisch flüssig und fest bezeichnet (bezüglich der Definition dieser Zustände vgl. den Artikel „Aggregatzustände"). In keinem System kann mehr als eine gasförmige Phase auftreten, weil Gase miteinander unbeschränkt mischbar sind, also keine Trennungsfläche ausbilden können. Dagegen treten in Systemen höherer Ordnung gelegentlich mehrere isotrop flüssige Phasen auf. In Systemen erster Ordnung sind solche im Gleichgewicht zwar noch nicht beobachtet, doch sprechen Gründe dafür, daß sie gelegentlich auftreten können. Das Vorkommen mehrerer fester Phasen ist auch bei Systemen erster Ordnung nicht selten. Von der Besprechung der kristallinisch flüssigen Phasen wird im folgenden abgesehen (vgl. darüber den Artikel „Kristalle").

Betrachten wir zunächst die heterogenen Gleichgewichte erster Ordnung. Es ist aus historischen Gründen auch heute noch vielfach üblich, die heterogenen Gleichgewichte erster Ordnung gesondert von den übrigen nicht als chemische sondern als physikalische Erscheinungen zu betrachten, doch verschiebt sich hier in den letzten Jahrzehnten die Grenze immer mehr zugunsten der Chemie. Augenblicklich werden die Gleichgewichte erster Ordnung, in denen mehr als eine feste Phase beteiligt ist, ziemlich allgemein unter den chemischen betrachtet, während die übrigen als Gleichgewichte zweier verschiedener „Aggregatzustände" auch jetzt noch meist gesondert behandelt werden (vgl. den Artikel „Feste Körper"). Wir begnügen uns daher damit, letztere so weit heranzuziehen, als es unsere Betrachtungen erfordern.

Zwei Phasen eines Stoffes können innerhalb gewisser Grenzen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen miteinander im Gleichgewicht sein. So hat z. B. eine Flüssigkeit bei jeder Temperatur unter ihrer kritischen Temperatur einen bestimmten Dampfdruck.

9a) Die Clausiussche Gleichung. Qualitativ ergibt sich die Beziehung zwischen Druck und Temperatur aus dem Prinzip von Le Chatelier (vgl. oben S. 476). Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Phase mit dem kleineren Volumen bezw. der größeren Dichte, Temperaturerhöhung zugunsten der Phase, welche sich aus der anderen unter Wärmeaufnahme bildet. Ist diese die weniger dichte, so wird der Gleichgewichtsdruck durch Temperaturerhöhung und die Gleichgewichtstemperatur durch Druckerhöhung erhöht. Das ist der Fall bei den Gleichgewichten zwischen festen oder flüssigen und gasförmigen Phasen. Der Dampfdruck steigt also stets mit der Temperatur, ebenso steigt der Druck, bei dem die festen und flüssigen Phasen im Gleichgewicht sind (Schmelzdruck) meist mit der Temperatur, weil die feste Form meist dichter ist als die

flüssige. Beim Wasser dagegen ist bekanntlich das Gegenteil der Fall. Die quantitativen Beziehungen ergeben sich auch hier aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik (vgl. den Artikel „Thermochemie"). Es ist $\frac{dA}{dT}=\frac{Q}{T}$, wo A die maximale Arbeit der Umwandlung, Q die Wärmemenge bedeutet, welche dem System bei der Umwandlung eines Mols zugeführt werden muß, um das System auf konstanter Temperatur zu erhalten (Schmelzwärme, Verdampfungswärme usw.). Die Arbeit wird dadurch geleistet, daß das vom System eingenommene Volumen während der Umwandlung eines Mols um die Differenz zwischen den Molekularvolumina der beiden Formen wächst und dabei der Gleichgewichtsdruck überwunden wird. Bezeichnet man diese Volumina mit v_1 und v_2, den Gleichgewichtsdruck mit p, dann ist

$$A=p(v_2-v_1) \quad dA=dp(v_2-v_1)$$

$$(v_2-v_1)\frac{dp}{dT}=\frac{Q}{T}$$

Diese Gleichung wurde von Clausius aufgestellt. Die Beziehung zwischen Druck und Temperatur läßt sich durch eine Kurve darstellen. Nach dem oben Gesagten gehen wir auf die Besprechung der den Gleichgewichten flüssig dampfförmig, fest-flüssig und fest-dampfförmig entsprechenden Kurven Dampfdruckkurve, Schmelzdruckkurve, Sublimationsdruckkurve) nicht weiter ein (vgl. den Artikel „Feste Körper"). Dagegen müssen wir uns mit dem Gleichgewicht zwischen zwei festen Formen näher beschäftigen.

9b) Polymorphie. Umwandlungskurve. Das Auftreten mehrerer verschiedener fester Formen eines Stoffes bezeichnet man als Polymorphie. Je nach der Zahl der beobachteten Formen spricht man von Dimorphie, Trimorphie usw. und bezeichnet den betreffenden Stoff als polymorph. Man hielt früher die Polymorphie für eine verhältnismäßig seltene Erscheinung. Systematische Untersuchungen der letzten Jahre haben aber gezeigt, daß die Erscheinung außerordentlich verbreitet ist.

Die verschiedenen festen Formen eines Stoffes unterscheiden sich durch das Kristallsystem bezw. die Kristallform und in fast allen physikalischen Eigenschaften (Dichte, Brechung, Leitfähigkeit usw.). Entsprechend dem oben Gesagten wird die Gleichgewichtstemperatur durch Erhöhung des Druckes erhöht, wenn die dichtere Form sich aus der weniger dichten unter Wärmeaufnahme bildet.

Da die Unterschiede in den Dichten verschiedener fester Formen meist sehr gering sind, ergibt sich aus der Clausiusschen Gleichung, daß es zu einer merklichen Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur beträchtlicher Druckänderungen bedarf, während umgekehrt geringe Temperaturveränderungen große Druckverschiebungen zur Folge haben. Aus diesem Grunde sind diese Druck-Temperaturkurven, welche als Umwandlungskurven bezeichnet werden, erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit genauer bekannt. Ihre Erforschung erfordert wegen der auftretenden hohen Drucke große experimentelle Hilfsmittel.

Betrachten wir etwa das Gleichgewicht zwischen den beiden festen Formen des Schwefels. Der Schwefel tritt u. a. in einer rhombischen und in einer monoklinen Form auf. Diese sind nach Tammann bei den folgenden Drucken und Temperaturen miteinander im Gleichgewicht. Die Drucke sind in kg pro cm^2 gegeben.

p kg	t
0	95,4
120	100
388	110
638	120
875	130
1106	140

Stellt man diese Werte graphisch dar, so erhält man eine gerade Linie (vgl. UU' in Fig. 3). Die Abhängigkeit ist durchaus nicht immer linear wie hier, in einzelnen Fällen sind die Kurven merklich gekrümmt. Für die mittlere Aenderung des Druckes pro Grad Temperaturänderung ergibt sich $\frac{140-95,5}{1106}=0,040$. In genügender Uebereinstimmung hiermit steht der von Reicher aus dem Unterschiede der spezifischen Volumina 0,0126 und der Umwandlungswärme 2,52 cal. mittels der Clausiusschen Gleichung berechnete Wert 0,045.

Wie bereits angedeutet, ist der Einfluß des Drucks sehr klein. Um die Umwandlungstemperatur um einen Grad zu erhöhen, bedarf es einen Druckes von 25 kg.

9c) Das Zustandsdiagramm des Schwefels. Es sind folgende dreiphasige Gleichgewichte im Falle der Dimorphie möglich: Dampf, fest I, flüssig; Dampf, fest II, flüssig; Dampf, fest I, fest II, und flüssig, fest I, fest II. Graphisch ergeben sich die Bedingungen des Gleichgewichts aus der Ueberlegung, daß wenn 3 Phasen miteinander im Gleichgewicht sind, auch zwischen je zweien von ihnen Gleichgewicht bestehen muß. Nun ist ein System nur im Gleichgewicht, wenn Druck und Temperatur innerhalb des ganzen Systems überall denselben Wert

haben. Drei Phasen können also nur dann im Gleichgewicht sein, wenn Druck und Temperatur gleichzeitig den Gleichgewichten zwischen je zweien unter ihnen entsprechen. Der Punkt, in dem sich die 3 Phasen im Gleichgewicht befinden, der sogenannte Tripelpunkt muß also auf 3 Gleichgewichtskurven liegen. Der Schmelzpunkt einer festen Form bei Gegenwart des Dampfes, gewöhnlich kurzweg als Schmelzpunkt bezeichnet, liegt also auf dem Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der flüssigen Form mit der Dampfdruckkurve der festen Form und der Schmelzkurve der letzteren. Zu seiner Bestimmung genügen natürlich zwei dieser Kurven.

Der Punkt, in welchem sich zwei feste Formen miteinander und dem Dampf im Gleichgewicht befinden, der sogenannte Umwandlungspunkt, ist demnach der Schnittpunkt der Dampfdruckkurven der beiden festen Formen und der Umwandlungskurve. Es ergeben sich also im Falle der Dimorphie 4 Tripelpunkte, nämlich die Schmelzpunkte der beiden festen Formen, der Umwandlungspunkt und der Punkt, bei dem die beiden festen Formen mit der flüssigen im Gleichgewicht sind.

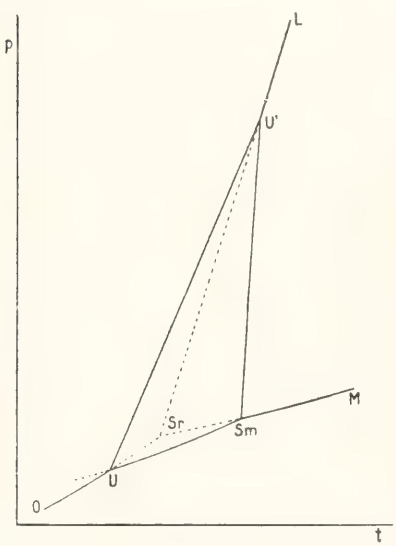


Fig. 3.

In Fig. 3 sind diese Verhältnisse für den Schwefel schematisch dargestellt, Die Linie OU ist die Dampfdruckkurve des rhombischen Schwefels. Sie wird in U von der Dampfdruckkurve SmU des monoklinen Schwefels geschnitten. Oberhalb U ist der Dampfdruck des rhombischen, unterhalb derjenige des monoklinen Schwefels größer. Dem Punkt U entspricht eine Temperatur von 95,5°. Bringt man nun bei einer Temperatur unterhalb 95,5° rhombischen und monoklinen Schwefel in einen geschlossenen Raum, dann wird, da der Dampfdruck des monoklinen Schwefels bei dieser Temperatur größer ist als der des rhombischen, der von ersterem entsendete Dampf in bezug auf den rhombischen Schwefel übersättigt sein und sich daher auf diesem zum Teil kondensieren, Das geschieht so lange, bis der Dampfdruck dem des rhombischen Schwefels entspricht. Daher muß fortwährend monokliner Schwefel verdampfen und sich zu rhombischem kondensieren. Es findet also unterhalb 95,5° eine Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel statt. Oberhalb 95,5° würde sich aus denselben Gründen umgekehrt der rhombische in den monoklinen Schwefel verwandeln. In Abwesenheit von rhombischem Schwefel kann monokliner Schwefel unterhalb 95,5° längere Zeit bestehen, ohne eine Veränderung zu erleiden, wie ja auch übersättigter Dampf bei Abwesenheit der Flüssigkeit sich nicht immer sofort kondensiert. Ganz allgemein geben die Gleichgewichtsbedingungen die Grenze an, innerhalb deren eine bestimmte Umwandlung nicht eintreten kann, während sie außerhalb dieser Grenzen eintreten kann, aber nicht eintreten muß. Der Zustand ist aber, wenn außerhalb der Gleichgewichtsbedingungen die Umwandlung ausbleibt, nicht stabil oder beständig, in dem oben S. 478 besprochenen Sinne. Bringt man eine geringe Menge der in diesem Gebiet stabilen Form, einen sogenannten „Keim“ hinzu, dann wandelt sich alles in die stabile Form um. Je nach der Entfernung vom Gleichgewicht entstehen früher oder später auch von selbst Keime. Man bezeichnet ein solches System als metastabil. Es ist also oberhalb 95,5° in Anwesenheit des Dampfes nur der monokline, unterhalb dieser Temperatur nur der rhombische Schwefel beständig oder stabil. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man bedenkt, daß U auf der Umwandlungskurve UK liegt und daß rechts von dieser Umwandlungskurve nur der monokline, links von ihr nur der rhombische Schwefel beständig ist. Wir können also sagen, die beständige Form besitzt den kleineren Dampfdruck. Dieselben Ueberlegungen gelten natürlich in bezug auf die feste und flüssige Phase beim Schmelzpunkt. Oberhalb des Schmelzpunktes hätte die feste Form den größeren Dampfdruck, unterhalb die flüssige. Nur letzteres läßt sich experimentell direkt zeigen, da man leicht unterkühlte Flüssigkeiten, über ihren Schmelzpunkt erhitzte feste Phasen dagegen nur sehr schwer realisieren kann.

Auch die Löslichkeit in irgendeinem Lösungsmittel muß für die stabile Form

geringer sein als für die instabile, und beim Umwandlungspunkt müssen die Löslichkeiten der beiden Formen gleich sein. Man gelangt zu diesem Schluß, wenn man bedenkt, daß die Lösung, welche mit einer festen Form im Gleichgewicht ist, auch mit deren Dampf im Gleichgewicht sein muß. Da nach dem Satz von Henry (vgl. den Artikel „Lösungen") nun die Konzentration der Lösung eines Gases dessen Druck proportional ist, muß die gesättigte Lösung der Form, der der höhere Dampfdruck zukommt, konzentrierter sein. Es lassen sich dann die oben für die auf dem Wege über den Dampf stattfindende Umwandlung angestellten Ueberlegungen ohne weiteres auf Lösungen übertragen.

In Sm schneiden sich die Dampfdruckkurven des monoklinen und des flüssigen Schwefels. Dort ist also der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels. In Sr, wo sich die Dampfdruckkurven des flüssigen und des rhombischen Schwefels schneiden, ist der Schmelzpunkt des letzteren. Es ist aber zu beachten, daß in diesem Punkt die Dampfdrucke der beiden miteinander im Gleichgewicht befindlichen Formen größer sind, als der des monoklinen Schwefels bei derselben Temperatur. Hier sind also sowohl der rhombische als auch der flüssige Schwefel metastabil. Man bezeichnet ein solches Gleichgewicht zwischen metastabilen Phasen als metastabiles Gleichgewicht. Ob es gelingt, ein solches zu realisieren, hängt davon ab, ob die spontane Umwandlung in die stabile Form bald stattfindet oder nicht. Oft gelingt es, in Abwesenheit von Keimen der stabilen Form den Schmelzpunkt der metastabilen zu erhalten, bevor die Umwandlung eintritt. Dagegen scheidet sich dann gewöhnlich aus der nun in bezug auf die stabile feste Form unterkühlten Schmelze bald erstere aus. Man beobachtet also beim Erhitzen in solchen Fällen, daß zuerst Schmelzen eintritt, hierauf plötzliches Erstarren und erst bei höherer Temperatur endgültiges Schmelzen. Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die oberhalb des Umwandlungspunktes stabile Form den höheren Schmelzpunkt haben muß. Von der Lage der Punkte Sm und Sr soll erst später die Rede sein (siehe unten S. 501).

Die Linie UU' ist die schon besprochene Umwandlungskurve, die Linie SmU' ist die Schmelzkurve des monoklinen Schwefels; sie schneidet die Umwandlungskurve in U'. Dieser Punkt wurde von Tammann ermittelt. Er liegt bei 153,5° und 1440 kg. In diesem Punkt sind also rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel miteinander im Gleichgewicht und durch ihn muß natürlich auch die Schmelzkurve des rhombischen Schwefels SrU' gehen. Diese entspricht von Sr bis U' metastabilen bezw. instabilen Zuständen. Von U' aufwärts dagegen ist der rhombische Schwefel die stabile Form. Das Stabilitätsgebiet des monoklinen Schwefels wird also durch das Dreieck USmU' begrenzt. In dem rechts von der Linie MSmU'L liegenden Gebiet ist nur der flüssige, in dem rechts von OUSmM liegenden der gasförmige, und links von OUU'L der rhombische Schwefel beständig. Die Verlängerung von SmM endet im kritischen Punkt. Ueber den weiteren Verlauf von U'L ist nicht bekannt. Man bezeichnet eine derartige Figur als Zustandsdiagramm.

Mineralogisch sind diese Verhältnisse insofern von Bedeutung, als sich aus ihnen das Vorkommen der schön ausgebildeten Kristalle des rhombischen Schwefels erklärt. Bei gewöhnlichem Druck könnten solche nicht entstehen, denn hier würde aus der Schmelze sich zunächst monokliner Schwefel ausscheiden, der sich bei weiterer Abkühlung in den rhombischen Schwefel umwandeln müßte. Bei einer solchen Umwandlung einer festen Form in eine andere entstehen aber niemals gut ausgebildete Kristalle. Dagegen kann, wie sich aus den obigen Darlegungen ergibt, bei hohen Drucken und Temperaturen der rhombische Schwefel direkt aus der Schmelze entstehen.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse beim Schwefel komplizierter, weil in der Schmelze sich verwickelte Gleichgewichte einstellen, doch ist der Uebersichtlichkeit halber von diesen Komplikationen hier abgesehen worden (vgl. unten S. 501).

9d) Monotropie. Die einzelnen Gleichgewichtskurven können aber noch andere Lagen gegeneinander einnehmen als beim Schwefel. Während dort der Umwandlungspunkt auf stabilem Gebiet liegt, kann auch der Fall eintreten, daß der Umwandlungspunkt in das instabile Gebiet rückt. Man braucht sich dazu nur die Dampfdruckkurve OU nach rechts gerückt zu denken, so daß U oberhalb Sm rückt. So entsteht Figur 4.

Hier bedeutet OU wieder die Dampfdruckkurve der einen, HU die der zweiten festen Form, GS_2 die der flüssigen Form. S_1 ist der Schmelzpunkt der einen, S_2 derjenige der andern Form, U wieder der Umwandlungspunkt. Wie man sieht, liegt aber U auf instabilem Gebiet. Die Dampfdrucke beider festen Formen sind hier größer als der der Schmelze bei derselben Temperatur. Dieser Umwandlungspunkt läßt sich demnach niemals realisieren. Es ist hier der Dampfdruck der einen festen Form bei allen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes

größer als der der zweiten. Die erste Form ist also in Gegenwart des Dampfes niemals stabil. Dieses Verhalten bezeichnet man als Monotropie und im Gegensatz dazu das

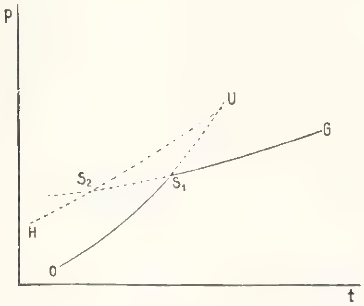


Fig. 4.

Verhalten, welches die beiden Formen des Schwefels zeigen, als Enantiotropie. Die betreffenden Formen bezeichnet man als monotrop bezw. enantiotrop.

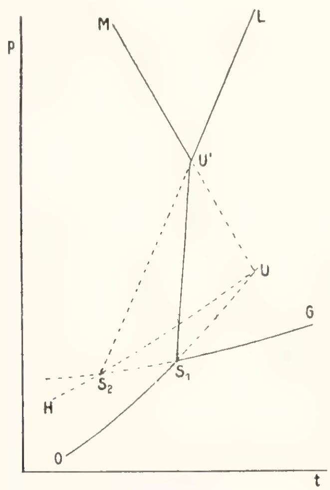


Fig. 5.

Obgleich im Falle der Monotropie die eine Form in Gegenwart des Dampfes stets instabil ist, läßt sie sich oft leicht erhalten, weil sich beim plötzlichen Abkühlen der Schmelze oder des Dampfes sehr häufig nicht die stabile, sondern die instabile Form ausscheidet. Beim Erwärmen beobachtet man dann auch hier meist das Schmelzen, Erstarren und Wiederschmelzen, entsprechend der Lage der beiden Schmelzpunkte. Hier ist dieses Verhalten beim Schmelzen geradezu die Regel, während sich bei enantiotropen Formen bisher nur im Falle des Schwefels der Schmelzpunkt der unterhalb des Umwandlungspunktes stabilen Form beobachten ließ. Beispiele von Monotropie sind u. a. das Benzophenon, das in zwei Formen auftritt, die bei 26° und 48° schmelzen und das Jodmonochlorid, dessen Formen bei 13,9° und 27,2° schmelzen. Bildet ein Stoff mehr als zwei feste Formen, dann können einzelne zueinander im Verhältnis der Monotropie, andere in dem der Enantiotropie stehen. So bildet der Schwefel noch sechs instabile Formen außer den oben erwähnten beiden stabilen Arten.

Es ist zwar im Falle der Monotropie die eine Form in Gegenwart des Dampfes stets instabil, sie kann aber bei hohen Drucken stabil werden, so wie ja umgekehrt bei hohen Drucken der monokline Schwefel instabil wurde. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man in Figur 4 die Schmelzkurve und die Umwandlungskurve einträgt. Vgl. Figur 5.

Die Schmelzkurve der Form I geht von S_1, die der Form II von S_2 aus. Die Richtung der Kurven hängt von den Dichten der beiden Formen im Vergleich zu derjenigen der Schmelze ab. Konvergieren die beiden Kurven

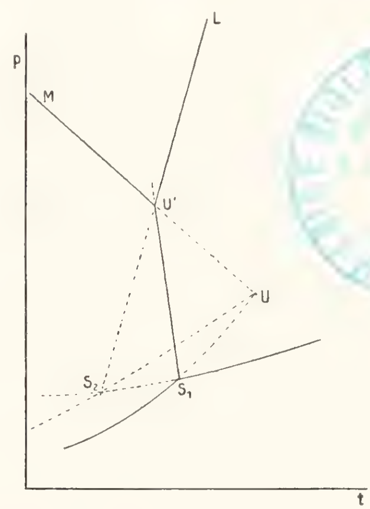


Fig. 6.

mit steigendem Druck, dann werden sie sich schneiden und in dem Schnittpunkte U', durch den auch die Umwandlungskurve UU' gehen muß, werden dann die beiden festen Formen mit der flüssigen im Gleichgewicht sein. Oberhalb dieses Punktes in dem Gebiet MU'L wird also die Form II stabil. Läuft die Schmelzkurve S_1U' nach links, ist also die feste Form weniger dicht als die flüssige, dann ergibt sich Figur 6. Hier würde also der Schmelzpunkt mit steigendem Druck zuerst sinken und dann

plötzlich zu steigen beginnen. In den durch die Figuren 5 u. 6 dargestellten Fällen hat also auch die bei Anwesenheit des Dampfes instabile Form ihr Stabilitätsgebiet. Das ist für die Auffindung neuer Formen von sehr großer Bedeutung, weil das Entstehen instabiler Formen von Zufälligkeiten abhängt. Manche Formen entstehen niemals außerhalb ihres Stabilitätsgebietes.

9e) Polymorphie des Wassers. Tatsächlich haben die Untersuchungen von Systemen unter hohen Drucken, welche in den letzten Jahren besonders von Tammann ausgeführt wurden, in dieser Beziehung reiches und zum Teil sehr überraschendes Material zutage gefördert. Es sei hier nur als besonders wichtig und merkwürdig das Verhalten des Wassers besprochen. Bekanntlich wird der Gefrierpunkt des Eises durch Druck erniedrigt (vgl. den Artikel „Mechanochemie"). Es hat sich nun ergeben, daß die Schmelzkurve des Wassers mit steigendem Druck nicht zu immer tieferen Temperaturen führt, sondern, daß dieses Verhalten bei —22,1° und 2200 kg sein Ende erreicht. Von da an steigt die Schmelztemperatur, es tritt also dort eine neue feste Form des Wassers auf, welche Tammann Eis III nennt, während das gewöhnliche Eis als Eis I bezeichnet wird. Eis III muß entsprechend seiner Schmelzkurve dichter sein als Wasser. Tatsächlich ergab sich, daß das Volumen des Eises III bei —22,1° und 2200 kg um 0,05 cm^3 pro g kleiner, das Volumen des Eises I um 0,14 cm^3 größer als das des flüssigen Wassers bei derselben Temperatur und demselben Druck ist. Dementsprechend ist die Schmelzkurve des Eises I viel stärker gegen die Druckachse geneigt als die des Eises III. Die

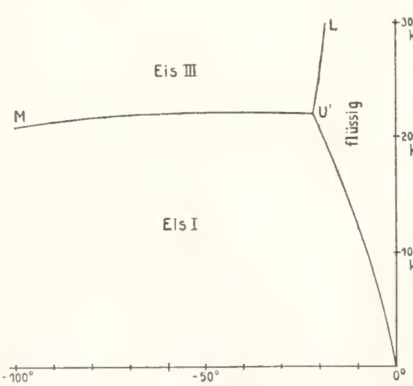


Fig. 7.

von Tammann erhaltenen Daten ergeben Figur 7. U' ist der Punkt, in welchem Eis I, Eis III und flüssiges Wasser sich im Gleichgewicht befinden. Von da geht die Umwandlungskurve der beiden Eisarten aus. Da die Volumdifferenz der beiden Eisarten sehr groß, die Umwandlungswärme sehr klein ist, hängt die Umwandlungstemperatur ungewöhnlich stark vom Druck ab. Unter —100° ließ sich die Umwandlungskurve nicht verfolgen, weil dort die Umwandlung zu langsam vor sich geht. Andererseits hat die Langsamkeit der Umwandlung bei tiefen Temperaturen zur Folge, daß das Eis III sich auch unter gewöhnlichem Druck kurze Zeit hält. So konnte es aus dem Druckapparat herausgenommen und ins Freie gebracht werden. Dabei ließ sich der Unterschied in der Dichte zwischen Eis I und Eis III direkt nachweisen. Eis I schwimmt auf flüssiger Luft, während Eis III darin untersinkt. Es wurden noch zwei weitere Eisarten aufgefunden, die als Eis II und IV bezeichnet werden. Diese sind, soweit die Beobachtung reicht, stets instabil.

9f) Trägheit der Umwandlung. Es sei darauf hingewiesen, daß es durchaus nicht immer möglich ist, zu entscheiden, welche von zwei festen Formen eines Stoffes unter bestimmten Bedingungen die stabile ist, denn sehr häufig können beide Formen innerhalb eines großen Temperaturintervalls Jahre, ja vielleicht Jahrtausende nebeneinander bestehen, ohne sich merklich zu ändern. Das ist bei vielen polymorphen Mineralien, z. B. bei den beiden Formen des Calciumcarbonats, Aragonit und Kalkspat, der Fall. Hier zeigt die größere Löslichkeit des ersteren in kohlensäurehaltigem Wasser, daß, jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur, Kalkspat die beständige Form ist. Häufig aber versagen alle experimentellen Methoden (vgl. auch unten unter „Messungsmethoden"). Das ist z. B. bei den Formen des Kohlenstoffs der Fall. Man kann mit Sicherheit sagen (vgl. unten S. 513), daß bis etwa 400° herunter Graphit stabiler ist als Diamant und dieser stabiler als amorphe Kohle. Für Temperaturen unterhalb 400° läßt sich die Frage nicht entscheiden. Es könnte also wohl unter 400° irgendwo ein Umwandlungspunkt liegen, unterhalb dessen der Diamant stabil wäre.

10. Heterogene Gleichgewichte zweiter Ordnung zwischen festen Phasen und der Gasphase. Die oben über die chemische Bedeutung der Gleichgewichte höherer Ordnung gemachten Bemerkungen gelten auch hier. Die Verhältnisse sind bei den heterogenen Gleichgewichten zweiter Ordnung außerordentlich viel mannigfaltiger als bei denen erster Ordnung. Zunächst deshalb, weil die beiden Bestandteile chemische Verbindungen miteinander bilden können. Dann aber auch, weil hier die Zusammen-

setzung der einzelnen Phasen variieren kann. Solche Phasen variabler Zusammensetzung werden als Lösungen bezeichnet (vgl. den Artikel „Lösungen").

Die Variabilität der Zusammensetzung ist bei gasförmigen Phasen stets unbegrenzt. Gase sind in allen Verhältnissen mischbar. Bei flüssigen Phasen dagegen kann die Zusammensetzung oft nur innerhalb gewisser Grenzen variiert werden und bei festen Phasen tritt die Variation der Zusammensetzung noch mehr zurück. Praktische Unveränderlichkeit der Zusammensetzung ist hier der häufigere, das Auftreten fester Lösungen der seltenere Fall. Wir wollen zunächst nur solche Systeme betrachten, in denen keine festen Lösungen vorkommen.

10a) Die Dissoziation des Ammoniumhydrosulfids. Betrachten wir zunächst das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und einer festen Phase und zwar den Fall einer festen Verbindung, deren Dampf dissoziiert ist. Als Beispiel wählen wir das Ammoniumhydrosulfid.

Im Dampf dieses Stoffes besteht das Gleichgewicht $NH_4SH \rightleftarrows H_2S+NH_3$, welches schon bei Zimmertemperatur sehr weit nach rechts liegt. Nun wird der Dampfdruck eines festen Stoffes durch die Anwesenheit anderer Gase nicht merklich beeinflußt. Es ist mit anderen Worten die mit der festen Phase im Gleichgewicht befindliche Konzentration dieses Stoffes in der Gasphase unabhängig davon, ob und in welcher Konzentration letztere noch andere Stoffe enthält. Daraus folgt, daß wenn in einem im Gleichgewicht befindlichen gasförmigen Gemisch von Ammoniumhydrosulfid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak die Konzentration des ersteren größer ist, als dem Dampfdruck des festen Ammoniumhydrosulfids bei dieser Temperatur entspricht, die Gasphase in bezug auf festes Ammoniumhydrosulfid übersättigt ist. Es wird also Kondensation eintreten. Im entgegengesetzten Fall würde Verdampfung stattfinden. Nur solche Gasphasen, in denen der Partialdruck des Ammoniumhydrosulfids gleich dem Dampfdruck des festen Stoffes bei dieser Temperatur ist, sind mit letzterem im Gleichgewicht. Es ist also in Anwesenheit der festen Phase bei konstanter Temperatur stets $C_{NH_4SH} = \text{konst.}$ Aus der Gleichung

$$\frac{C_{H_2S} \cdot C_{NH_3}}{C_{NH_4SH}} = K$$

wird also $C_{H_2S} \cdot C_{NH_3} = K$ oder $p_{H_2S} \cdot p_{NH_3} = K$, wenn man die Drucke einführt.

Diese Beziehung wurde von Isambert geprüft und bestätigt, wie die folgende Tabelle zeigt. (Für 25,1° Drucke in mm)

p_{NH_3}	p_{H_2S}	$p_{NH_3} \cdot p_{H_2S}$
250,5	250,5	62 750
208	294	60 700
138	458	63 200
417	146	60 800
453	143	64 800

Es folgt daraus, daß, wenn man dem im Gleichgewichte befindlichen zweiphasigen System bei konstantem Volumen eine der Komponenten, Ammoniak oder Schwefelwasserstoff zuführt, d. h. deren Partialdruck erhöht, Ammoniumhydrosulfid kondensiert werden muß.

10b) Die Dissoziation des Calciumcarbonats. Gehen wir nun zu einem Fall über, wo nicht nur die Verbindung, sondern auch die eine Komponente in fester Form anwesend ist. Dann ist auch deren Konzentration festgelegt.

Wenn wir die beiden Komponenten mit A und B bezeichnen, wird dann aus der Gleichung

$$\frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}} = K,$$

da $C_{AB} = \text{konst.}$ und $C_B = \text{konst.}$: $C_A = \text{konst.}$

bezw. $p_A = \text{konst.}$

Es wird also für jede Temperatur nur ein Druck existieren, bei welchem die beiden festen Phasen mit der Gasphase im Gleichgewicht sind. Und wenn, was gewöhnlich der Fall ist, die Dampfdrucke der festen Phasen sehr klein sind, besteht die Gasphase praktisch nur aus der einen Komponente. Ein solches System verhält sich also ganz ähnlich wie ein System erster Ordnung, welches nur aus zwei Phasen z. B. aus fester Form und Dampf besteht. So wie man dort von einer Dampfdruckkurve spricht, kann man hier von einer Dissoziationsdruckkurve sprechen. Die Clausiussche Gleichung nimmt in solchen Fällen eine besonders einfache Form an, weil man das Volumen der festen Phasen neben dem der gasförmigen vernachlässigen kann und weil für letztere die Gasgesetze gelten. Es ist also

$$\frac{dp}{dT}(v_2 - v_1) = \frac{Q}{T} = \frac{dp}{dT} v \text{ und da } v = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

Diese Gleichung, welche mit der Dampfdruckformel identisch ist (vgl. den Artikel „Flüssigkeiten"), läßt sich integrieren, wenn man Q als Konstante ansehen darf. Man erhält

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Das klassische Beispiel eines solchen Falles ist das Gleichgewicht

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

Hier sind Calciumcarbonat und Calciumoxyd die beiden festen Phasen und die Gasphase besteht praktisch nur aus Kohlendioxyd. Dieses Gleichgewicht wurde schon mehrmals untersucht, zuletzt in sehr exakter Weise von Johnston. Die folgende Tabelle gibt die auf runde Temperaturen umgerechneten Resultate dieser Untersuchung wieder.

t	p (mm)
500	0,11
600	2,35
700	25,3
800	168
900	773
1000	2710

Man kann nach der obigen Gleichung Q aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dissoziationsdrucken berechnen. So erhielt Johnston für 1100° 38500 cal. für die Wärmetönung der Bildung von Calciumcarbonat aus Calciumoxyd und Kohlendioxyd, und hieraus auf Grund der theoretisch zu erwartenden Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur (vgl. den Artikel „Thermochemie") für Zimmertemperatur 42760 cal, während Thomsen kalorimetrisch 42900 cal. gefunden hatte. Die Uebereinstimmung ist also sehr gut.

Wie man die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck eines flüssigen oder festen Stoffes eine Atmosphäre beträgt, gewöhnlich kurzweg als Siede- bezw. Sublimationstemperatur bezeichnet, kann man auch die Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck eine Atmosphäre beträgt, Dissoziationstemperatur nennen. Man muß sich aber darüber klar sein, daß so wie jeder flüssige oder feste Stoff bei jeder Temperatur einen wenn auch noch so kleinen Dampfdruck hat, auch jede Verbindung bei jeder Temperatur dissoziiert. Der Dissoziationsdruck des Calciumcarbonats erreicht bei 898° eine Atmosphäre. Für den Dissoziationsdruck bei Zimmertemperatur (300° absolut) ergibt die Rechnung aus den von Johnston gefundenen Daten den Wert von 10^{-22} mm. Bei gewöhnlicher Temperatur ist also Calciumcarbonat noch unmeßbar wenig dissoziiert.

Einen guten Einblick in das Verhalten derartiger Systeme gewährt auch die Betrachtung des Zusammenhangs zwischen dem Druck und der Zusammensetzung der festen Phase bei konstanter Temperatur. Bringt man etwas Calciumoxyd in ein geschlossenes Gefäß und läßt nun allmählich Kohlendioxyd in dieses einströmen, dann wird das Calciumoxyd kein Kohlendioxyd aufnehmen, solange der Druck des letzteren kleiner ist als der Dissoziationsdruck des Calciumcarbonats bei der betreffenden Temperatur. Bei 800° z. B. würde nach der obigen Tabelle keine Reaktion eintreten, solange der Druck kleiner ist als 168 mm. Ist dieser Druck erreicht, dann nimmt das Calciumoxyd Kohlendioxyd auf. Dabei muß der Druck so lange konstant bleiben als noch unverbrauchtes Calciumoxyd vorhanden ist, also zwei feste Phasen anwesend sind. Ist alles Calciumoxyd in Carbonat verwandelt, dann kann man den Druck beliebig erhöhen ohne daß eine Reaktion stattfindet. Trägt man also den Druck des Kohlendioxyds als Abszisse, das etwa durch Feststellung der Gewichtszunahme ermittelte, vom Calciumoxyd aufgenommene Kohlendioxyd als Ordinate auf, erhält man die in Figur 8 wiedergegebene Kurve.

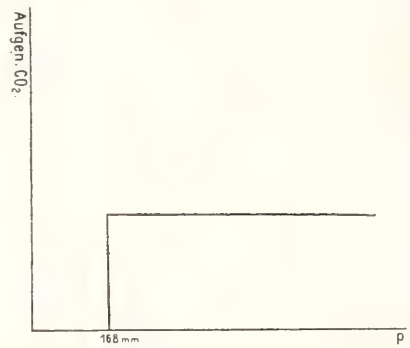


Fig. 8.

10c) Stufenweise Dissoziation. Bilden die beiden Komponenten verschiedene Verbindungen, dann entspricht jeder Verbindung bei einer bestimmten Temperatur auch ein bestimmter Dissoziationsdruck und dementsprechend ein horizontales Stück in der Kurve. So bilden z. B. Chlorsilber und Ammoniak zwei Verbindungen.

$$AgCl.3NH_3 \text{ und } 2AgCl.3NH_3.$$

Erhitzt man das Monochloridammoniak, dann zerfällt es in Dichloridammoniak und Ammoniak. Es besteht also das Gleichgewicht

$$2(AgCl.3NH_3) \rightleftharpoons 2AgCl.3NH_3 + 3NH_3.$$

Zwischen dem Dichloridammoniak einerseits, Chlorsilber und Ammoniak andererseits besteht das Gleichgewicht

$$2AgCl.3NH_3 \rightleftharpoons 2AgCl + 3NH_3.$$

Die diesen Gleichgewichten entsprechenden Dissoziationsdrucke hat Isambert für verschiedene Temperaturen festgestellt. So

entspricht dem ersten Gleichgewicht bei 20° ein Ammoniakdruck von 680 mm, dem zweiten ein solcher von 93 mm.

Es wird also bei 20° Chlorsilber unterhalb eines Druckes von 93 mm kein Ammoniak aufnehmen. Der Druck bleibt dann konstant bei 93 mm stehen, bis alles Chlorsilber in Dichloridammoniak verwandelt ist. Dieses bleibt nun unverändert bei steigendem Ammoniakdruck bis dieser den Wert von 680 mm erreicht. Hier bildet sich Monochloridammoniak, der Druck bleibt konstant bis alles Dichloridammoniak in Monochloridammoniak umgewandelt ist. Bei weiterer Druckerhöhung wird kein Ammoniak mehr aufgenommen (vgl. Fig. 9).

Bringt man bei 20° Monochloridammoniak in ein geschlossenes evakuiertes Gefäß, dann wird es so lange Ammoniak abgeben und Dichloridammoniak bilden, bis der Druck 680 mm beträgt. Bringt man nun in das Gefäß Chlorsilber, dann wird dieses nach dem oben Gesagten Ammoniak aufnehmen und Dichloridammoniak bilden, weil ja der Druck größer ist als 93 mm. Es findet also bei 20° die Reaktion statt:

$$AgCl \cdot 3NH_3 + AgCl = 2AgCl \cdot 3NH_3$$

Da, soweit die Messungen reichen, der dem Gleichgewicht zwischen Monochloridammoniak und Dichloridammoniak entsprechende Dissoziationsdruck stets größer ist, als der dem Gleichgewicht zwischen Dichloridammoniak und Chlorsilber entsprechende, wird das Monochloridammoniak neben Chlorsilber stets unbeständig sein.

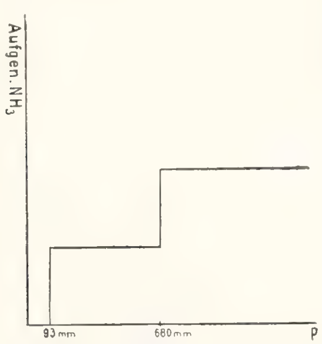


Fig. 9.

Ein derartiges Verhalten ist aber durchaus nicht allgemein. So ist Quecksilberoxyd neben Quecksilber beständig, es findet nicht die Reaktion statt $HgO + Hg = Hg_2O$, sondern umgekehrt zerfällt Quecksilberoxydul in Quecksilberoxyd und Quecksilber. Es entspricht also dem Gleichgewicht Quecksilberoxyd, Quecksilber, Sauerstoff, ein kleinerer Druck als dem Gleichgewicht Quecksilberoxydul, Quecksilber, Sauerstoff.

Da die einzelnen Dissoziationsdrucke von der Temperatur verschieden stark abhängen, kann es in solchen Fällen, wo mehrere Verbindungen gebildet werden, geschehen, daß bei einer Temperatur zwei Dissoziationsdruckkurven sich schneiden, daß also bei einer Temperatur die Dissoziationsdrucke zweier Verbindungsstufen gleich werden. In diesem Punkt wären dann drei feste Phasen mit der Gasphase im Gleichgewicht. Ein solcher Fall liegt nach Wöhler beim Silberfluorid vor.

Unterhalb 90° reagiert Silberfluorid mit Silber unter Bildung von Silbersubfluorid. Oberhalb 90° dagegen zerfällt letzteres in die beiden ersteren. Bei 90° besteht also das Gleichgewicht $Ag_2F \rightleftharpoons Ag + AgF$. Hier sind also die drei festen Phasen Silberfluorid, Silbersubfluorid und Silber mit der Gasphase im Gleichgewicht. Oberhalb 90° ist Silbersubfluorid in Gegenwart der Gasphase unbeständig. Die Temperatur von 90° hat also für das System die Bedeutung eines Umwandlungspunktes. In diesem Punkt müssen sich die den drei Gleichgewichten

$$AgF, Ag_2F, F; AgF, Ag, F; Ag_2F, Ag, F$$

entsprechenden Dissoziationsdruckkurven schneiden (vgl. Fig. 10).

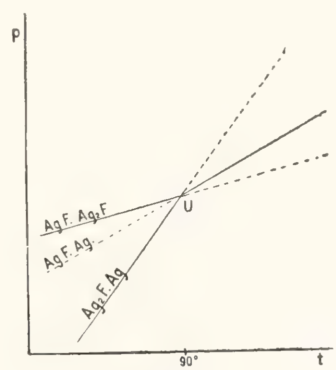


Fig. 10.

Oberhalb 90° liegen hier also die Verhältnisse so wie bei den Verbindungen des Chlorsilbers mit Ammoniak, unterhalb wie bei den Quecksilberoxyden. Das System ist nicht durch Feststellung der Dissoziationsdrucke untersucht worden, weil diese unmeßbar klein sind, das ändert aber nichts an den prinzipiellen Ueberlegungen.

11. Gleichgewichte zweiter Ordnung mit flüssigen Phasen. Gehen wir nun zur

Besprechung der Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen bei Gegenwart des Dampfes über. Während ein solches bei einem Stoff für jede feste Phase nur bei einer Temperatur möglich ist, dem Schmelzpunkt des festen Stoffes, ist dies hier entsprechend der veränderlichen Zusammensetzung der flüssigen Phase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen möglich.

11a) Es tritt keine feste Verbindung auf. Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall, daß die beiden Stoffe keine feste Verbindung miteinander bilden. Als Beispiel wählen wir das von Carveth untersuchte System Lithiumnitrat, Kaliumnitrat. Tragen wir als Abszisse die Zusammensetzung des Systems in Gewichtsprozenten, als Ordinate die Temperatur auf, dann ergibt sich folgendes (vgl. Fig. 11). Gehen wir von reinem Lithiumnitrat aus, dessen Schmelzpunkt A′ bei 253° liegt. Bei dieser Temperatur ist also festes reines Lithiumnitrat mit geschmolzenem reinem Lithiumnitrat im Gleichgewicht. Fügen wir der Flüssigkeit etwas Kaliumnitrat zu, dann wird ihr Gefrierpunkt erniedrigt (vgl. den Artikel „Lösungen"). Diese Erniedrigung wird für verdünnte Lösungen als proportional der Konzentration betrachtet. Doch ist in Wirklichkeit die Kurve merklich gekrümmt. Je mehr Kaliumnitrat wir hinzufügen, desto mehr wird der Gefrierpunkt erniedrigt. Die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Zusammensetzung der Schmelze wird durch die Kurve A′ E′ dargestellt. Längs dieser Kurve ist also festes Lithiumnitrat im Gleichgewicht mit flüssigen Gemischen der beiden Nitrate und dem in bezug auf letztere gesättigten Dampf (tatsächlich arbeitet man in offenen Gefäßen bei Atmosphärendruck; dieser Unterschied von rund einer Atmosphäre beeinflußt aber, wie bereits besprochen, die Schmelzpunkte nicht merklich). Genau dieselben Ueberlegungen gelten natürlich für die Beeinflussung des Gefrierpunktes des Kaliumnitrats durch Zusatz von Lithiumnitrat, denn der Schmelzpunkt des Kaliumnitrates (337°) wird ebenso durch Zusatz von Lithiumnitrat erniedrigt wie umgekehrt. Längs der Kurve B′ E′ besteht also Gleichgewicht zwischen festem Kaliumnitrat, flüssigen Gemischen und Dampf. Die beiden Kurven schneiden sich in E′ bei 129°. In diesem Punkte sind also, da er beiden Gleichgewichtskurven angehört, festes Kaliumnitrat, festes Lithiumnitrat, das flüssige Gemisch, dessen Zusammensetzung durch die Abszisse von E′ ausgedrückt wird, und der Dampf im Gleichgewicht. So wie man einen Punkt, in welchem drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sind, als Tripelpunkt bezeichnet, wird ein Punkt, in welchem, wie hier in E′, 4 Phasen nebeneinander bestehen können, als vierfacher Punkt bezeichnet.

Diesen speziellen vierfachen Punkt bezeichnet man gewöhnlich als eutektischen Punkt; er ist, wie aus der Figur 11 her-

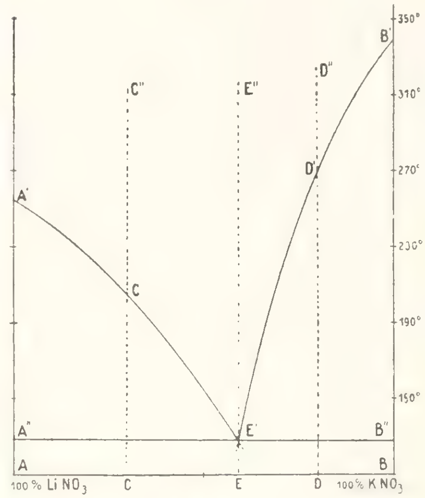


Fig. 11.

vorgeht, der tiefste Schmelzpunkt der in dem betreffenden System vorkommen kann. Die Lösung oder das flüssige Gemisch von der Zusammensetzung E′, im vorliegenden Falle 58 % Kaliumnitrat, das sogenannte eutektische Gemisch, nimmt nun insofern eine Sonderstellung ein, als es sich von allen anderen Gemischen durch die Art seines Erstarrens unterscheidet.

Kühlt man nämlich irgendeine Mischung etwa von der Zusammensetzung C von einer Temperatur C″ ab, dann beginnt sie bei C′ festes Lithiumnitrat abzuscheiden, weil dort die Mischung von der Zusammensetzung C mit festem Lithiumnitrat im Gleichgewicht ist. Durch die Abscheidung des Lithiumnitrats wird aber die Zusammensetzung der Mischung nach rechts verschoben. Sie wird ärmer an Lithiumnitrat, relativ reicher an Kaliumnitrat. Dadurch aber sinkt ihr Erstarrungspunkt. (Dieses Verhalten bildet übrigens auch ein Beispiel für die Anwendung des Prinzips von Le Chatelier. Wird dem im Gleichgewicht befindlichen System Wärme entzogen, dann ändert sich die Zusammensetzung der Phase so, daß die Gleichgewichtstemperatur sinkt.) Beim weiteren Abkühlen wird also unter fortwährender Abscheidung von festem Lithiumnitrat die Kurve C′ E′ durchlaufen. Ebenso würde eine Lösung von der Zusammensetzung D beim Ab-

kühlen die Kurve D′ E′ durchlaufen. In E′ aber beginnt die Lösung, welche bis dahin nur Lithiumnitrat abgeschieden hat, auch Kaliumnitrat abzuscheiden und umgekehrt. Beim weiteren Abkühlen werden Lithiumnitrat und Kaliumnitrat gleichzeitig abgeschieden und die Lösung ändert ihre Zusammensetzung nicht mehr. Ebenso bleibt die Temperatur konstant auf E′ stehen bis alles gefroren ist. Beim Abkühlen einer Lösung von einer beliebigen Zusammensetzung C oder D beobachtet man daher folgendes. Die Temperatur sinkt zuerst entsprechend den gegebenen Bedingungen der Wärmeleitung oder Strahlung. Wenn in C′ bezw. D′ sich festes Lithiumnitrat bezw. Kaliumnitrat abzuscheiden beginnt, sinkt die Temperatur langsamer, weil bei dem Ausfrieren Wärme frei wird. Wenn E′ erreicht ist, bleibt die Temperatur konstant, bis alles gefroren ist und sinkt dann weiter (vgl. auch S. 512). Trägt man die Temperatur als Ordinate, die Zeit als Abszisse auf, dann erhält man so Figur 12.

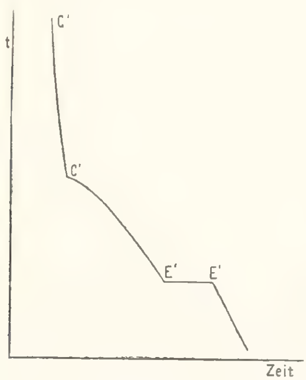


Fig. 12.

Eine solche Lösung hat also nicht einen bestimmten Erstarrungspunkt, nicht eine bestimmte Erstarrungstemperatur, sondern ein Erstarrungsintervall C′ E′, zum Unterschied von einem reinem Stoff, z. B. Lithiumnitrat oder Kaliumnitrat.

Betrachten wir nun eine Lösung von der Zusammensetzung E. Kühlen wir von E″ an ab, dann gelangen wir nach E′. Hier werden gleichzeitig Lithiumnitrat und Kaliumnitrat abgeschieden, wobei, wie bereits erörtert, die Temperatur konstant bleibt, bis alles erstarrt ist. Das Gemisch E hat also kein Erstarrungsintervall, sondern erstarrt bei einer Temperatur wie ein reiner Stoff. Man glaubte deshalb früher, daß sich im eutektischen Punkt ein reiner Stoff, nämlich eine Verbindung der beiden Komponenten in fester Form abscheidet. Diese vermeintlichen Verbindungen wurden als „Kryohydrate“ bezeichnet. Eine genauere Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß tatsächlich wie oben auseinandergesetzt, ein Konglomerat der beiden festen Phasen abgeschieden wird, welches sich auch unter dem Mikroskop als solches erkennen läßt. Bei Abwesenheit von Keimen der zweiten festen Phase lassen sich die Schmelzkurven häufig auch unterhalb des eutektischen Punktes noch ein Stück weit verfolgen, ohne daß sich die zweite feste Phase abscheidet. Fügt man nun ein wenig von letzterer hinzu, so wird, da die Schmelze ja in bezug auf diese zweite feste Phase unterkühlt bezw. übersättigt ist, so viel von dieser abgeschieden, bis die eutektische Zusammensetzung der Schmelze wieder erreicht ist; die Temperatur steigt bis zum eutektischen Punkt. Auch hieraus läßt sich erkennen, daß man es mit zwei festen Phasen zu tun hat. Schließlich geht auch daraus die Unhaltbarkeit der Auffassung der eutektischen Konglomerate als chemischer Verbindungen hervor, daß der eutektische Punkt durch Druck verschoben wird, wobei sich auch die Zusammensetzung der eutektischen Mischung ändert.

Es wurde ohne weiteres vorausgesetzt, daß die geschmolzenen Komponenten miteinander vollständig mischbar sind, also nicht zwei flüssige Phasen bilden. Das ist durchaus nicht immer der Fall, doch soll hier von der Betrachtung der Komplikationen, die durch Entmischung der Flüssigkeiten eintreten können, abgesehen werden. Figuren, welche wie Figur 11 die Gleichgewichte zwischen den festen und flüssigen Phasen eines Systems zur Darstellung bringen, werden als Schmelzdiagramme bezeichnet. Die Bedeutung der einzelnen Zustandsfelder des Diagramms ergibt sich aus dem bisherigen ohne weiteres. Oberhalb A′E′B′ können nur Schmelze und Dampf bestehen. Das Feld A′A″E′ umfaßt Systeme aus festem Lithiumnitrat, Schmelze und Dampf, das Feld B′B″E′ solche aus festem Kaliumnitrat, Schmelze und Dampf. Das Feld unterhalb A″B″ entspricht den Konglomeraten aus festem Kaliumnitrat und Lithiumnitrat. Erwärmt man ein solches, dann tritt stets, wenn man nicht zu schnell erwärmt, bei der Temperatur E′ teilweises Schmelzen ein, da oberhalb dieser Temperatur festes Kaliumnitrat und Lithiumnitrat in bezug auf die eutektische Schmelze E′ instabil sind. Es entsteht eutektische Schmelze und es bleibt festes Kaliumnitrat oder Lithiumnitrat übrig, je nachdem die Zusammensetzung des Konglomerats einem Punkt rechts oder links von E entspricht. Bringt man bei einer Temperatur oberhalb E′ festes Lithiumnitrat und Kaliumnitrat zusammen, so tritt demnach Schmelzen ein und die Temperatur

sinkt, wenn von beiden Stoffen genügend vorhanden ist, bis zur eutektischen.

Von besonderem Interesse sind aus verschiedenen Gründen die eutektischen Punkte der Systeme, welche aus Salzen und Wasser bestehen und von denen sich einige Beispiele in der folgenden Tabelle finden.

Salz	Temperatur	Eutektische Konzentration (Mol %)
KNO_3	— 2,85	1,9
KCl	— 11,1	5,6
NH_4Cl	— 15,8	7,2
NH_4NO_3	— 17,35	13,6
NaCl	— 22	8,7
CCl_3COOH	— 48	32,0
$CHCl_2COOH$	— 68	37,4

Diese Punkte sind u. a. deshalb von Bedeutung, weil sie die Grundlage zur Herstellung der Kältemischungen bieten. Denn es geht aus dem oben Auseinandergesetzten hervor, daß, wenn man Eis und das betreffende Salz in genügender Menge zusammenbringt, Schmelzung eintreten und unter ständiger Abkühlung solange Eis geschmolzen bezw. Salz gelöst werden wird, bis die betreffende eutektische Temperatur erreicht ist. Diese ist natürlich die tiefste Temperatur, welche sich auf diese Weise erreichen läßt. Theoretisch bleibt diese Temperatur dann konstant, solange beide festen Phasen anwesend sind, praktisch wird jedoch aus verschiedenen Gründen meist nicht der volle Effekt erreicht.

11b) Es treten unzersetzt schmelzende Verbindungen auf. Ziehen wir nun auch die Möglichkeit in Betracht, daß die beiden Stoffe eine feste, unzersetzt schmelzende Verbindung bilden. Wir wählen als Beispiel β Naphthol und Pikrinsäure, welche eine Verbindung bilden, die je 1 Mol der beiden Stoffe enthält. Wir können dann zwei Schmelzdiagramme konstruieren. Eines zwischen Pikrinsäure und dem Pikrat, und eines zwischen letzterem und β Naphthol, welche jedes für sich etwa die Gestalt des oben für Lithiumnitrat und Kaliumnitrat gegebenen Diagramms haben werden. Setzt man dann die beiden Diagramme zusammen, so ergibt sich das in Figur 13 wiedergegebene Diagramm (nach Kuriloff). Die Zusammensetzung wird in solchen Fällen meist nicht in Gewichtsprozenten, sondern in Molprozenten angegeben, weil man dann die Formel der Verbindung direkt ablesen kann. So entsprechen der Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_{10}H_7OH$ 50 Molprozent β Naphthol. In Figur 13 bedeutet A′ den Schmelzpunkt der Pikrinsäure (122,2°), (AB)′ den Schmelzpunkt der Verbindung (157°), B′ denjenigen des βNaphthols (121,0°), E'_1 ist ein eutektischer Punkt, wo sich bei 111° die Schmelze (9 Molprozent βNaphthol) mit fester Pikrinsäure und festem Pikrat im Gleichgewicht befindet, während in E'_2 bei 116° die Schmelze (94 Molprozent βNaphthol) mit festem βNaphthol

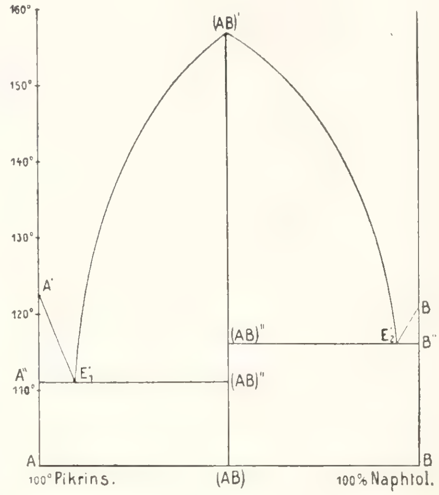


Fig. 13.

und festem Pikrat koexistiert. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt in vorliegendem Fall über denen der Komponenten. Er kann jedoch ebenso gut auch unter oder zwischen ihnen liegen.

Es gelten natürlich ganz analoge Betrachtungen für den Fall, daß die beiden Komponenten mehrere verschieden zusammengesetzte Verbindungen bilden. Stellt man also Schmelzen von variabler Zusammensetzung her und bestimmt für jede Zusammensetzung die Temperatur, bei welcher die Schmelze zu erstarren beginnt, so erhält man für die Abhängigkeit der Erstarrungstemperatur von der Zusammensetzung eine Kurve, die, wenn keine Verbindung auftritt, nur ein Minimum, den eutektischen Punkt, wenn dagegen Verbindungen auftreten, für jede solche Verbindung ein Maximum und die entsprechenden Minima aufweist.

11c) Die Verbindung dissoziiert beim Schmelzen. Wenn die Verbindung, was sehr häufig vorkommt, beim Schmelzen merklich in ihre Komponenten dissoziiert, ist das Maximum in der Schmelzkurve nicht so ausgeprägt, wie in dem oben angenommenen Fall des unzersetzten Schmelzens, vielmehr wird die Spitze abgeflacht und zwar um so mehr, je stärker die Dissoziation in der Schmelze ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist leicht verständlich. Stellen wir uns vor, die Verbindung schmelze

zunächst unzersetzt, ihr Schmelzpunkt sei S′ (vgl. Fig. 14).

Tritt nun Zersetzung ein, dann gelangen dadurch die Komponenten in die

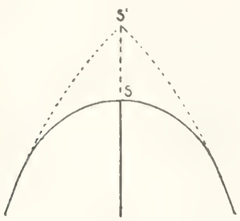


Fig. 14.

Schmelze und drücken den Gefrierpunkt herunter. Der Gefrierpunkt liegt also tiefer als beim Schmelzen ohne Zersetzung, etwa in S. Ein Zusatz von einer der beiden Komponenten wird nun nach den Gesetzen des homogenen chemischen Gleichgewichts, da das Massenwirkungsgesetz hier zwar nicht exakt, aber doch ungefähr gelten wird, eine Zurückdrängung der Dissoziation in der Schmelze zur Folge haben und infolgedessen nicht die seiner ganzen Menge entsprechende Gefrierpunktserniedrigung verursachen. Die Kurve wird also weniger steil abfallen als im Falle des unzersetzten Schmelzens.

Da aber in der Schmelze jede Verbindung, wenn auch noch so wenig, dissoziiert ist, wird, streng genommen, nie eine Spitze, sondern eine, wenn auch äußerst schmale, Kuppe auftreten.

Als Beispiel diene das System Phenol-α-Naphthylamin, dessen Schmelzdiagramm (nach Philip) in Figur 15 wiedergegeben

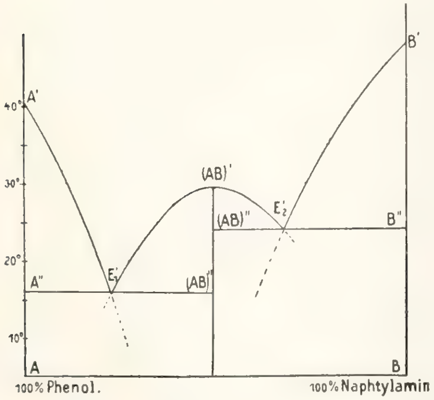


Fig. 15.

ist. Die beiden Stoffe bilden, wie man sieht, eine bei 28,8° unter starker Dissoziation schmelzende, aus je einem Molekül bestehende Verbindung. Im übrigen haben die einzelnen Punkte dieselbe Bedeutung wie in Figur 13.

Als charakteristisches Beispiel eines Falles, wo eine größere Anzahl von unter Dissoziation schmelzenden Verbindungen gebildet wird, sei das System Ueberchlorsäure-Wasser angeführt, dessen Schmelzdiagramm (nach Wyk) durch Figur 16 wiedergegeben wird.

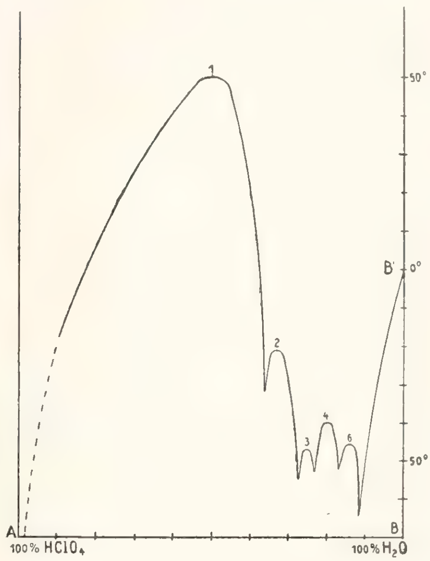


Fig. 16.

Es werden hier die Hydrate $HClO_4.H_2O$, $HClO_4.2H_2O$, $HClO_4.3H_2O$, $HClO_4.4H_2O$, $HClO_4.6H_2O$ gebildet, deren Schmelzpunkte in der Figur mit den entsprechenden Ziffern bezeichnet sind. Der Gefrierpunkt der reinen Ueberchlorsäure und ihr eutektischer Punkt gegen das Monohydrat war nicht zu erreichen.

11d) Das Maximum ist verdeckt. Die Schmelze einer derartigen dissoziierenden Verbindung enthält also auch die freien Komponenten, und zwar beim Schmelzpunktsmaximum in äquivalenten Mengen, links davon mehr von der Komponente A, rechts mehr von B. Während nun bei einer ohne merkliche Zersetzung schmelzenden Verbindung der Punkt E'_2, wo die Schmelze an der Verbindung und z. B. der Komponente B gleichzeitig gesättigt ist, stets beträchtlich weit rechts von (AB)′ liegen wird, da eben die Schmelze in (AB)′ noch gar kein freies B enthält, kann im Falle des Schmelzens unter teilweiser Dissoziation der Punkt, wo die Schmelze gleichzeitig an (AB) und B gesättigt bezw. mit ihnen im Gleichgewicht ist, sich je nach den Umständen mehr oder weniger stark nach links verschieben. Ein Beispiel

hierfür bietet das System Benzol-Triphenylmethan (vgl. Fig. 17 nach Kuriloff).

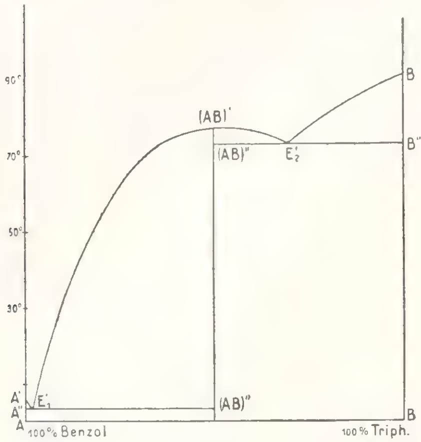


Fig. 17.

Rückt nun die Schmelzkurve von B nach oben, d. h. hat B einen relativ hohen Schmelzpunkt oder eine kleine Gefrierpunktserniedrigung, dann kann E'_2 auch mit (AB)' zusammenfallen. Das scheint bei dem System Pikrinsäure-Benzol (nach Kuriloff) ziemlich genau der Fall zu sein (vgl. Fig. 18).

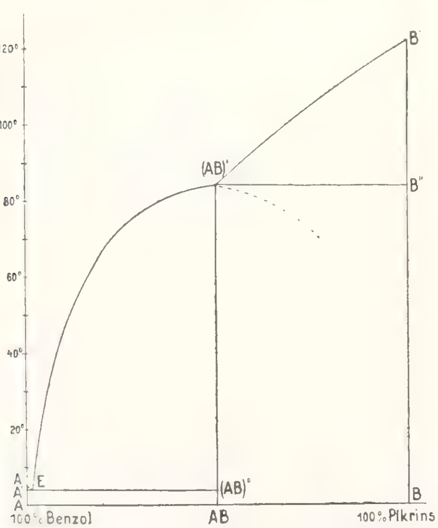


Fig. 18.

Rückt schließlich die Schmelzkurve noch weiter nach links oder in die Höhe, dann kann E'_2 über (AB)' hinaus verschoben werden und das Diagramm nimmt dann die in Figur 19 wiedergegebene Gestalt an. Diese Figur stellt die Verhältnisse beim System Pikrinsäure-Anthracen (nach Kremann) dar. Es bedeutet A' den Schmelzpunkt der Pikrinsäure (122,2°), B' den Schmelzpunkt des Anthracens (212°), U' den Schnittpunkt der Schmelzkurve des Anthracens und der der Verbindung, welche sich aus einem Molekül Anthracen und einem Molekül Pikrinsäure bildet (vgl. auch unten S. 506). Kühlen wir

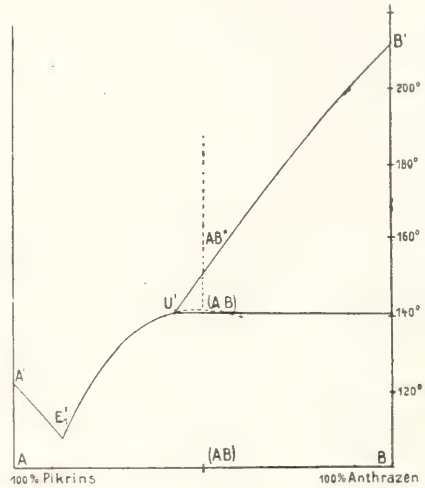


Fig. 19.

nun eine flüssige Mischung von äquimolekularen Mengen von Anthracen- und Pikrinsäure ab, dann treffen wir in (AB)'' auf die Schmelzkurve des Anthracens. Hier wird sich also Anthracen ausscheiden, die Schmelze wird relativ reicher an Pikrinsäure werden und wir folgen so der Kurve (AB)''U'. Da letzterer Punkt auch der Schmelzkurve des Pikrats angehört, ist dort, bei 141°, die Schmelze gleichzeitig mit festem Anthracen und festem Pikrat im Gleichgewicht. Hier wird sich also auch Pikrat abscheiden. Da aber die Zusammensetzung der Schmelze nicht derjenigen des Pikrats entspricht, wird erstere durch die Abscheidung des letzteren ärmer an Anthracen, ist also nicht mehr mit diesem im Gleichgewicht, es muß Anthracen schmelzen bezw. in Lösung gehen und dieser Vorgang dauert so lange an, bis alles zu festem Pikrat erstarrt ist. Erwärmt man festes Pikrat, dann wird bei der Temperatur von 141° der umgekehrte Vorgang stattfinden, d. h. es wird das Pikrat zerfallen in eine Schmelze von 58 Molprozent Pikrinsäure und festes Anthracen. Es besteht also bei 141° ein Gleichgewicht Anthracenpikrat (fest) $\rightleftarrows$ Anthracen (fest) + Schmelze von 42 Molprozent Anthracen oder: $C_6H_2(NO_2)_3OH . C_{14}H_{10}$(fest) $\rightleftarrows$ 0,28 $C_{14}H_{10}$

(fest)+[$C_6H_2(NO_2)_3OH$+0,72 $C_{14}H_{10}$] (flüssig). Verbindungen, wie das Anthracenpikrat schmelzen also nicht zu einer klaren Schmelze, sondern zu einem Brei von Schmelze und einer festen Komponente.

Es ist also die Verbindung oberhalb 141° unbeständig. Sie wandelt sich dort in Anthracen und Schmelze um, man bezeichnet deshalb solche Punkte auch als Umwandlungspunkte. Der eigentliche Schmelzpunkt des Pikrats ist metastabil, nur bei Uebersättigung an Anthracen erreichbar.

Es ist klar, daß derartige Umwandlungspunkte häufig dann auftreten werden, wenn die Verbindungen sehr unbeständig sind und da das bekanntlich dann der Fall ist, wenn die Komponenten einander chemisch nahe stehen, beobachtet man derartige Punkte besonders häufig bei Metalllegierungen (vgl. den Artikel „Legierungen").

Auch bei Salzhydraten, die ja ebenfalls unter weitgehender Dissoziation schmelzen, wurden solche Punkte öfter beobachtet. Eines der bekanntesten Beispiele ist das Glaubersalz $Na_2SO_4.10H_2O$. Diese Verbindung schmilzt bei etwa 32,4° zu einem Brei, der aus Schmelze und wasserfreiem Natriumsulfat besteht. Die Schmelze hat die Zusammensetzung 49,6 Teile Natriumsulfat auf 100 Teile Wasser bezw. 33,2 Gewichtsprozente Natriumsulfat oder 5,92 Molprozent. Die Verhältnisse sind hier insofern noch etwas komplizierter, als Natriumsulfat und Wasser noch eine zweite Verbindung $Na_2SO_4.7H_2O$, das Heptahydrat bilden. Diese aber ist nirgends stabil. Ihre Schmelzkurve liegt ganz unter der des Dekahydrats. Die Verhältnisse werden aus der Figur 20 ersichtlich. A' ist der Schmelzpunkt des Eises, E' der eutektische Punkt bei dem die Lösung von ca. 0,5 Molprozent Na_2SO_4 im Gleichgewicht ist mit Glaubersalz, Eis und dem Dampf. U'_1 ist der Schmelzpunkt bezw. Umwandlungspunkt des Glaubersalzes. Längs der Kurve U'_1G ist die Schmelze im Gleichgewicht mit festem Natriumsulfat. Sie ist nur bis 50,4° verfolgt worden. Gewöhnlich laufen derartige Kurven, wie im Falle des Anthracenpikrats, mit steigender Temperatur zu steigenden Konzentrationen des betreffenden Stoffes. Daß das hier nicht der Fall ist, sondern die Schmelzkurve nach links läuft, wenn auch nur sehr wenig, ist eine verhältnismäßig seltene Ausnahme. Es folgt aus dieser Lage der Kurven, daß eine Schmelze, welche etwas weniger als 5,92 Molprozent Na_2SO_4 enthält, beim Erwärmen Natriumsulfat abscheidet, beim Abkühlen dagegen Glaubersalz. Es liegt also der merkwürdige Fall vor, daß eine Flüssigkeit sowohl beim Erwärmen als beim Abkühlen eine feste Substanz absetzt. Die Kurve HU'_2 ist die Schmelzkurve des Heptahydrats. Da sie unter derjenigen des Dekahydrats liegt, ist die Schmelze stets in bezug auf letzteres unterkühlt, also instabil. Bei Abwesenheit des Dekahydrats läßt sie sich aber sehr gut verfolgen. Ebenso konnte man die Schmelzkurve des wasserfreien Natriumsulfats bei

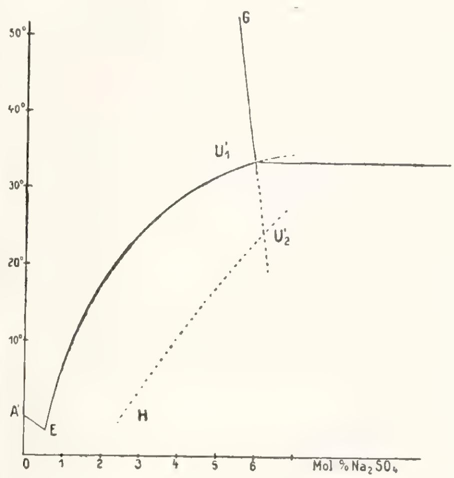


Fig. 20.

Abwesenheit des Dekahydrats auch unterhalb U'_1 verfolgen. Der Punkt U'_2 hat für das Heptahydrat dieselbe Bedeutung wie U'_1 für das Dekahydrat. Hier sind Heptahydrat, wasserfreies Sulfat und die Schmelze von ca. 6,3 Molprozent Na_2SO_4 miteinander im Gleichgewicht, das ganze System jedoch ist metastabil.

Hat man ein Gemenge der beim Umwandlungspunkt im Gleichgewicht befindlichen Phasen, Glaubersalz, Natriumsulfat und Schmelze in Gegenwart des Dampfes, dann ist die Temperatur ebenso festgelegt, wie wenn drei Phasen eines Stoffes, z. B. Eis, Wasser und Dampf anwesend sind. Wärmezufuhr oder Abfuhr hat nur eine teilweise Umwandlung aber keine Temperaturänderung zur Folge. Solche Gemenge können daher ebenso wie ein Brei von Eis und Wasser verwendet werden, entweder um Temperaturen konstant zu halten oder aber um Thermometer zu eichen. Besonders für letzteren Zweck sind sie von großem Wert, da sie die Möglichkeit bieten, die Richtigkeit der Thermometer zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt des Wassers zu kontrollieren. Die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes wurde deshalb neben einigen ähnlichen Punkten anderer Systeme von Richards mit der größten Präzision festgestellt. Sie beträgt

32,482° bezogen auf das Quecksilberthermometer und 32,379° bezogen auf das Wasserstoffthermometer. Diese Temperatur entspricht aber nicht ganz dem Gleichgewicht der vier Phasen. Um dieses zu erhalten, müßte man ja nur unter dem Druck des mit den anderen Phasen im Gleichgewicht befindlichen Dampfes arbeiten, während Richards die Temperatur in offenen Gefäßen, also bei Atmosphärendruck bestimmt hat. Der Unterschied gegen den bei Abschluß von Luft gefundenen Punkt beträgt etwa 0,1°.

11e) Die Schmelzkurven als Löslichkeitskurven. Man kann die Schmelzdiagramme auch unter einem etwas anderen Gesichtspunkte betrachten, wenn man nicht nach der Abhängigkeit der Temperatur von der Konzentration der Flüssigkeitsphase, sondern umgekehrt nach der Abhängigkeit dieser von der Temperatur, also danach fragt, welche Zusammensetzung die bei einer gegebenen Temperatur mit der festen Phase im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit hat. Man trägt dann die Temperatur als Abszisse, die Zusammensetzung als Ordinate auf. Die Figur erscheint also um 90° gedreht und man spricht dann nicht von Schmelzkurven, sondern von Löslichkeitskurven, nicht von der Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Konzentration, sondern von der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur. Diese Betrachtungsweise ist besonders dann üblich, wenn einzelne Schmelzpunkte so hoch liegen, daß sie nicht in die Betrachtung mit einbezogen werden.

Um sich die etwas komplizierten Verhältnisse bei Systemen wie Natriumsulfat-Wasser klar zu machen, betrachtet man zweckmäßig das Diagramm unter beiden Gesichtspunkten.

Tragen wir als Abszisse die Temperatur, als Ordinate die Löslichkeit auf, dann erhalten wir die Figur 21.

Es ist in diesem Fall nicht üblich, die Konzentration in Molprozenten zu geben, sondern man gibt sie in g pro 100 g Lösungsmittel oder in g pro 100 g Lösung, also in Gewichtsprozenten an. In Figur 21 ist $E_1'U_1'$ die Löslichkeitskurve des Glaubersalzes, GU_2' die des wasserfreien Natriumsulfats und HU'_2 diejenige des Heptahydrats. Die Löslichkeiten sind in Gewichtsprozenten gegeben.

Bestimmt man in einem solchen Fall die Löslichkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, dann bewegt man sich, wenn keine Uebersättigungen auftreten, auf der Kurve $E_1'U_1'G$. Während also bis zu der Temperatur von 32,4° die Löslichkeit schnell zunimmt, nimmt sie von dort an plötzlich langsam ab. Die Löslichkeitskurve ändert also plötzlich ihre Richtung, sie hat einen „Knick“ bei U'_1. Daß die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur in vorliegendem Fall sogar ihr Vorzeichen ändert,

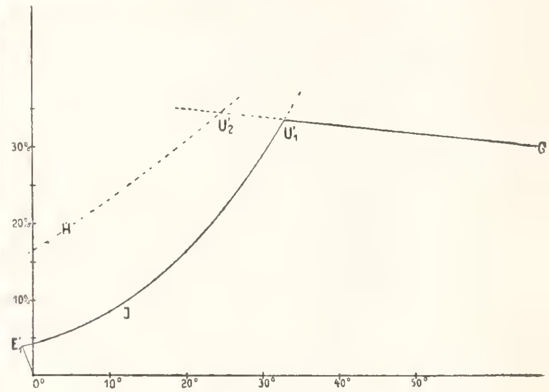


Fig. 21.

ist wie oben bereits angedeutet, nicht notwendig, meist ändert sie nur ihre Größe, d. h. meist nimmt von dem Knickpunkt an die Löslichkeit plötzlich mit der Temperatur langsamer zu. Dieser Knick rührt eben daher, daß man hier die Löslichkeitskurve einer anderen festen Phase betritt. Ein solcher Knick in der Löslichkeitskurve ist stets das Anzeichen für das Auftreten einer neuen festen Phase, eines neuen „Bodenkörpers“.

Wie man sieht, ist bis 32,4° das Glaubersalz schwerer löslich als das Natriumsulfat. Von da an ist das Natriumsulfat die schwerer lösliche Form. Daraus geht ganz wie bei den beiden Schwefelmodifikationen hervor, daß bis U'_1 das Glaubersalz, von da an das Natriumsulfat die beständige Form ist. Oberhalb 32,4° ist eine gesättigte Lösung von Glaubersalz in bezug auf Natriumsulfat übersättigt, unter 32,4° ist das Umgekehrte der Fall. Es läßt sich besonders letzteres sehr schön zeigen, wenn man Glaubersalz oder Natriumsulfat und Wasser in dem entsprechenden Mengenverhältnis in einem Gefäß so hoch erwärmt, daß alle „Keime“ von Glaubersalz zerstört werden, dann das Gefäß zum Schutze vor Keimen verschließt und abkühlt. Man kann die Lösung weit unter 32,4° abkühlen, ohne daß sich Glaubersalz abscheidet, selbst wenn die Lösung sogar an wasserfreiem Natriumsulfat gesättigt ist und sich solches noch ungelöst am Boden befindet. Wirft man dann ein Kriställchen von Glaubersalz ein, so erstarrt die ganze Masse zu Glaubersalz.

Die Richtungsänderung beim Knickpunkt kann stets nur so stattfinden, daß oberhalb die Zunahme der Löslichkeit langsamer

erfolgt als unterhalb, nicht umgekehrt. Andernfalls käme der beständigen Form die größere Löslichkeit zu.

HU'_2 ist die Löslichkeitskurve des Heptahydrats. Da dieses überall löslicher ist, als die anderen Formen, bleibt es stets instabil. Könnte man die Löslichkeitskurve der beiden Hydrate genügend weit verfolgen, so würde man finden, daß sie sich schneiden. In diesem Schnittpunkt hätten beide Hydrate gleiche Löslichkeit, er wäre also ebenfalls ein Umwandlungspunkt.

11f) Beziehungen zu den Dissoziations- und Dampfdrucken. Da in Gegenwart des Dampfes zwei Phasen nur dann miteinander im Gleichgewicht sein können, wenn sie gleichen Dampfdruck haben (vgl. oben S. 486), ergeben sich aus den Schmelz- bezw. Löslichkeitsdiagrammen gewisse Schlüsse in bezug auf die Dampf- bezw. die Dissoziationsdrucke.

So folgt aus der Tatsache, daß bei 32,4° Natriumsulfat, Glaubersalz und die Lösung von 33,2% Natriumsulfat miteinander und dem Dampf im Gleichgewicht sind, daß der dem Gleichgewicht zwischen Natriumsulfat, Glaubersalz und Wasserdampf entsprechende Dissoziationsdruck (vgl. oben S. 490) bei 32,4° gleich dem Wasserdampfdruck einer Lösung von 33,2% Natriumsulfat bei derselben Temperatur sein muß. Ebenso folgt, daß das Heptahydrat, da es unbeständig ist, einen größeren Dissoziationsdruck haben muß als das Dekahydrat. Festes Heptahydrat wird also in wasserfreies Natriumsulfat und Glaubersalz zerfallen, so wie Quecksilberoxydul in Quecksilberoxyd und Quecksilber. In U'_2, bei etwa 24°, müßte der Dissoziationsdruck des Heptahydrats gleich dem der bei derselben Temperatur gesättigten Lösung des Natriumsulfats sein. Schematisch werden diese Verhältnisse durch Figur 22 (nach van't Hoff) wiedergegeben. Es bedeutet SeSe die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung des wasserfreien Sulfats, Dhl, Hhl diejenigen der gesättigten Lösungen des Deka- bezw. Heptahydrats. Hd bezw. Dd die Dissoziationsdruckkurven dieser Hydrate. Bekanntlich wird Natriumsulfat in der präparativen Chemie als Trockenmittel verwendet. Aus dem Obigen geht hervor, daß es diese Rolle nur unterhalb 32,4° spielen kann.

11g) Gleichgewichte zwischen dynamischen Isomeren. Es wurde schon oben darauf hingewiesen (vgl. S. 484), daß die Ordnung eines Gleichgewichts unter Umständen von den Versuchsbedingungen abhängen kann. Dies tritt besonders klar zutage bei den Gleichgewichten zwischen dynamischen Isomeren, d. h. Isomeren, welche sich gegenseitig unter Einstellung eines Gleichgewichts ineinander umwandeln können. Ein System aus solchen Isomeren kann sich wie ein solches aus zwei unabhängigen Bestandteilen verhalten, wenn unter den Versuchsbedingungen die gegenseitige Umwandlung nicht merklich schnell vor sich geht. Andernfalls aber verhält sich das System

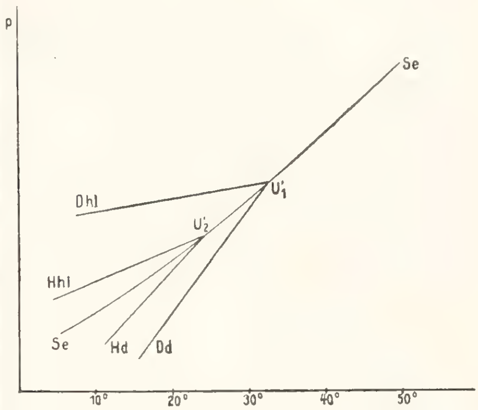


Fig. 22.

wie ein solches erster Ordnung (hierbei ist es gleichgültig, ob es sich um Isomere im engeren Sinne oder um Polymere handelt). Im ersteren Falle, wenn also die Umwandlung sich nicht merklich schnell vollzieht, erhalten wir das gewöhnliche Schmelzdiagramm etwa wie bei Kaliumnitrat und Lithiumnitrat (Fig. 11). Nehmen wir aber nun an, daß sich das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ in der Schmelze rach einstellt, dann wird die Schmelze bei jeder Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung haben, welche durch die Lage des Gleichgewichts bei dieser Temperatur bedingt ist. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schmelze von der Temperatur (vgl. Fig. 23) wird durch die Linie GS_B dargestellt. Ob diese Linie mit steigender Temperatur von rechts nach links läuft oder umgekehrt, hängt von dem Vorzeichen der Wärmetönung der Umwandlung von A in B ab (vgl. oben S. 476). Kühlen wir nun die auf höhere Temperatur erwärmte Schmelze ab, dann ändert sich ihre Zusammensetzung längs GS_B. Da aber S_B ein Punkt der Schmelzkurve B' E' ist, befindet sich dort festes B mit Schmelze der Zusammensetzung S_B im Gleichgewicht. Beim weiteren Abkühlen wird sich hier also festes B abscheiden. Dadurch wird aber das Gleichgewicht in der Schmelze gestört, es wandelt sich also in der Schmelze die entsprechende Menge A in B um und beim weiteren Abkühlen erstarrt schließlich alles zu festem B.

Es wäre möglich, daß sich die Schmelze bei Abwesenheit von festem B unterkühlen ließe. Ihre Zusammensetzung würde sich dann weiter verschieben. In S_A würde die Verlängerung der Schmelzkurve von A erreicht. Dort wäre also festes A mit der Schmelze im metastabilen Gleichgewicht und

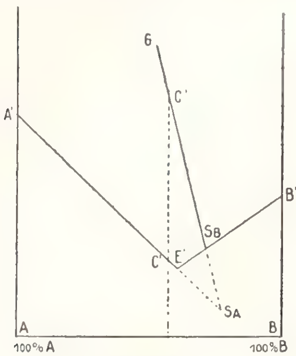


Fig. 23.

es würde bei weiterem Abkühlen alles zu festem A erstarren. Man bezeichnet S_A und S_B als die „natürlichen Schmelzpunkte" der Formen A und B. Da S_B der einzige stabile Schmelzpunkt ist und sich der Punkt S_A fast nie verwirklichen läßt, wird S_B oft kurzweg als „natürlicher Schmelzpunkt" bezeichnet.

Festes A oder B werden sich bei raschem Erwärmen zunächst bis zu ihrem Schmelzpunkt A′ bezw. B′ erwärmen lassen. Sobald sie aber zu schmelzen beginnen, wird die Umwandlung in der Schmelze eintreten (das Schmelzen wird deshalb nicht „scharf" sein), dadurch wird das Gleichgewicht gestört und es wird nun die Kurve A′E′S_B bezw. B′S_B durchlaufen, worauf in S_B alles zu festem B erstarrt. Erwärmt man aber sehr langsam, so könnte festes A bei Abwesenheit von festem B in S_A schmelzen, meist wird aber das Schmelzen erst in S_B eintreten. Festes B wird bei langsamem Erwärmen natürlich in S_B schmelzen.

Es ist hier diejenige Form in der Nähe des Schmelzpunktes stabil, welche bei dem „natürlichen Schmelzpunkt" mit der Schmelze im Gleichgewicht ist, d. h. den höheren natürlichen Schmelzpunkt hat. Dagegen ist es nicht notwendig, daß die stabile Form, wenn die Umwandlung nicht mit merklicher Geschwindigkeit stattfindet, den höheren Schmelzpunkt besitzt. B′ kann sowohl über als auch unter A′ liegen. Um das zu betonen, wurde in Figur 23 B′ tiefer als A′ angenommen. So kommt z. B. das Benzaldoxim in zwei stereoisomeren Formen (vgl. den Artikel „Isomerie") vor, welche sich langsam aber doch merklich ineinander umwandeln. Nach den Untersuchungen Camerons ist die bei 35° schmelzende Form beim natürlichen Schmelzpunkt 27,7° stabil, nicht die bei 130° schmelzende.

Zwischen den beiden betrachteten Fällen, daß die Umwandlung in der Schmelze nicht merklich vor sich geht und daß sich das Gleichgewicht unmeßbar rasch einstellt, sind nun alle Zwischenstufen möglich. Es kann also vorkommen, daß man je nach der Geschwindigkeit der Messungen ganz verschiedene Resultate erhält. Häufig liegen die Verhältnisse so, daß bei höherer Temperatur das Gleichgewicht sich in der Schmelze rasch einstellt, in der Gegend der Erstarrungskurve dagegen nicht mehr. Solche Substanzen zeigen das merkwürdige Verhalten, daß ihr Erstarrungspunkt davon abhängt, wie hoch bezw. wie lange vorher die Schmelze erwärmt und wie rasch sie abgekühlt worden war. Hat man etwa die Schmelze bis C″ (vgl. Fig. 23) erhitzt, wo sich das Gleichgewicht rasch einstellen möge, und kühlt man plötzlich ab, dann findet die Schmelze nicht Zeit, ihre Zusammensetzung zu ändern. Es wird sich dann bei C′ festes A abscheiden. Aus der Lage des Punktes C′ ergibt sich die Lage des Gleichgewichts bei der Temperatur, auf welche die Schmelze erhitzt worden war. Auf diese Weise läßt sich in solchen Fällen die Kurve GS_B ermitteln. Eine solche Abhängigkeit der Eigenschaften eines Systems von der „Vorgeschichte" ist immer ein Anzeichen dafür, daß die betreffenden Eingriffe Gleichgewichtsverschiebungen hervorgebracht haben, und man kann so die zusammengesetzte Natur scheinbar einheitlicher Substanzen erkennen. So sind z. B. Dichte, innere Reibung und andere Eigenschaften des Acetessigesters davon abhängig, ob und wie lange er vorher erwärmt wurde, weil das Gleichgewicht der beiden Formen sich bei Zimmertemperatur langsam einstellt (vgl. den Artikel „Isomerie"). Findet die Umwandlung stets unmeßbar schnell statt, so läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob Dimorphie oder dynamische Isomerie vorliegt. Denn man erhält dann stets nur den natürlichen Schmelzpunkt, allenfalls bei Unterkühlung beide natürliche Schmelzpunkte, nie aber von der Zeit abhängige Erscheinungen.

Da es nun systematischen Untersuchungen in neuester Zeit gelungen ist, Abhängigkeiten der Eigenschaften von der Vorgeschichte auch in Fällen zu finden, die früher als reine Dimorphie aufgefaßt wurden, macht sich die Ansicht geltend, daß vielleicht Dimorphie stets auf dynamischer Isomerie beruht.

Im Falle des Schwefels liegen die Verhältnisse nach neueren Untersuchungen (besonders von Smith, Kruyt u. a.) äußerst kompliziert. Es sei hier nur erwähnt, daß bei den Untersuchungen, welche dem oben (Fig. 3) gegebenen Zustandsdiagramm zugrunde liegen, diese Verhältnisse größtenteils noch nicht berücksichtigt werden konnten, so daß die Lage der Kurven noch nicht exakt feststeht. Nach Kruyt besitzt der rhombische Schwefel einen instabilen Schmelzpunkt bei 112,8°, der sich nur bei raschem Erhitzen beobachten läßt, und einen natürlichen Schmelzpunkt bei 110,6°, der monokline Schwefel einen instabilen bei 119,25° und einen natürlichen bei 114,6°.

Wenn die Umwandlung der beiden Formen an sich sehr langsam verläuft und durch Zusatz geringer Mengen anderer Stoffe (Katalysatoren) stark beschleunigt wird, dann ist das System bei Abwesenheit solcher Katalysatoren zweiter Ordnung, nach Zusatz derselben erster Ordnung und man kann sowohl A′ E′ B′ als auch GS_B leicht festlegen. Ein solcher Fall liegt vor in dem System $(CH_3COH)_3 \rightleftharpoons 3CH_3COH$, welches von Hollmann eingehend untersucht wurde. Die Umwandlung des Acetaldehyds in Paraldehyd und umgekehrt findet bei Abwesenheit von Fremdstoffen nur äußerst langsam statt. Man kann beide Formen in reinem Zustande wochenlang unverändert aufbewahren. Spuren von Schwefelsäure aber beschleunigen den Vorgang außerordentlich. Doch liegen nach den neuesten Untersuchungen von Smits und de Leeuw die Verhältnisse hier sehr kompliziert, weil auch feste Lösungen auftreten.

11h) **Es scheiden sich nicht die reinen Stoffe, sondern feste Lösungen ab.** Es seien noch kurz die Erscheinungen besprochen, welche auftreten, wenn sich nicht die reinen Stoffe, sondern Lösungen als feste Phasen abscheiden.

Der Begriff der festen Lösung wurde durch van't Hoff in die Wissenschaft eingeführt, der zeigte, daß sich die für flüssige Lösungen geltenden Ueberlegungen auch auf die gewöhnlich als „Mischkristalle" bezeichneten homogenen Mischungen fester Stoffe anwenden lassen (vgl. den Artikel „Lösungen").

Gegenseitige Löslichkeit bezw. Mischbarkeit, im festen Zustande tritt besonders häufig bei Metallen auf. Die meisten festen Legierungen sind ja nichts anderes als derartige feste Lösungen (vgl. den Artikel „Legierungen"). Immerhin ist die Erscheinung auch bei anderen Stoffen nicht so selten, wie häufig angenommen wird und eine gewisse, wenn auch sehr geringe gegenseitige Löslichkeit wird man immer annehmen müssen.

Scheidet sich aus einem flüssigen Gemisch zweier Stoffe A und B nicht eine reine Komponente, z. B. A, sondern eine feste Lösung ab, dann wird bekanntlich der Gefrierpunkt von A weniger erniedrigt, als wenn sich reines A abscheidet (vgl. den Artikel „Lösungen"). Ist die Konzentration von B in der flüssigen und festen Phase gleich, dann findet überhaupt keine Beeinflussung des Gefrierpunktes statt, und ist die sich abscheidende feste Phase reicher an B als die flüssige, dann wird der Gefrierpunkt durch Zusatz von B sogar erhöht.

Dieses Verhalten läßt sich auch aus dem Prinzip von Le Chatelier ableiten: Befinden sich eine feste und eine flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht, so kann durch Temperaturerniedrigung das Gleichgewicht nur in der Richtung des Vorganges verschoben werden, bei welchem Wärme frei wird, es kann also nur weiteres Erstarren stattfinden, und umgekehrt muß beim Erstarren die Temperatur sinken oder allenfalls konstant bleiben. Da beim Erstarren die Schmelze ärmer an dem Bestandteile wird, an dem die feste Phase relativ reicher ist, so folgt: Erhöht man den Gehalt der Schmelze an dem Bestandteil, an welchem die feste Phase reicher ist, so steigt der Gefrierpunkt und umgekehrt.

Mit der Zusammensetzung der Schmelze ändert sich stetig die Zusammensetzung der damit im Gleichgewicht befindlichen festen Phase im gleichen Sinne (vollständige Mischbarkeit im festen Zustande vorausgesetzt, s. u.). Für Gemische, welche eine der beiden Komponenten in großem Ueberschuß enthalten, also „verdünnte Lösungen" der einen Komponente in der anderen darstellen, besteht meist sogar Proportionalität zwischen den Konzentrationen in den beiden Phasen nach dem sogenannten „Verteilungssatz" (vgl. den Artikel „Lösungen"). Denn der Verteilungskoeffizient hängt meist wenig von der Temperatur ab.

Während die Abhängigkeit der Erstarrungstemperatur von der Zusammensetzung in jenen Fällen, in denen sich nur reine Stoffe abscheiden, durch eine Kurve dargestellt wurde, sind, wenn sich feste Lösungen ausscheiden, dazu zwei Kurven notwendig. Die eine gibt auch hier die Abhängigkeit der Erstarrungstemperatur von der Zusammensetzung der Schmelze an, während die andere die Zusammensetzung der zugehörigen festen Phase anzeigt. Die relative Lage der beiden Kurven ergibt sich aus dem oben Gesagten: Die feste Phase ist ärmer an der Komponente, deren Zufügung eine Erniedrigung des Gefrierpunkts hervorruft.

Haben bei einer Temperatur beide Phasen genau gleiche Zusammensetzung, dann hat nach dem oben Gesagten an dieser Stelle ein kleiner Zusatz einer der Komponenten keinen Einfluß auf den Erstarrungspunkt, an dieser Stelle muß die Kurve also horizontale Richtung bezw. eine horizontale Tangente haben. An einer solchen Stelle muß die Kurve also ein Maximum, ein Minimum oder einen Wendepunkt aufweisen. Ein Wendepunkt scheint sehr selten zu sein, wir wollen diese Möglichkeit hier nicht weiter in Betracht ziehen.

Es sind nun zwei Hauptfälle möglich: Die beiden Stoffe sind in dem Temperaturgebiet, welches für die Schmelz- bezw. Erstarrungskurven in Betracht kommt, auch in festem Zustande in allen Verhältnissen mischbar, oder aber die Mischbarkeit hat eine Lücke.

Dasselbe gilt ja bezüglich der Mischbarkeit im flüssigen Zustande. So sind z. B. Wasser und Aethylalkohol vollkommen mischbar bei allen zugänglichen Temperaturen, während Wasser und sekundärer Butylalkohol bei Zimmertemperatur (20°) nur Mischungen von 0 bis 22% und von 60 bis 100% Alkohol bilden. Die gegenseitige Löslichkeit nimmt meist mit der Temperatur zu, so daß oberhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten kritischen Mischungstemperatur, vollständige Mischbarkeit vorliegt. So sind z. B. Wasser und sekundärer Butylalkohol oberhalb 114° vollkommen mischbar (vgl. den Artikel „Lösungen").

Im ersten Falle, unbeschränkte Mischbarkeit im festen Zustande, können also nie zwei feste Phasen auftreten. Das Schmelzdiagramm zeigt daher keinen vierfachen Punkt, es muß also die Schmelzkurve ganz kontinuierlich verlaufen. Es gibt dann, gerade wie bei den Siedekurven von flüssigen Gemischen drei Typen von Diagrammen (vgl. den Artikel „Lösungen"). Es können nämlich entweder die Erstarrungspunkte aller Mischungen zwischen denen der Komponenten liegen, oder aber es kann, wie bereits angedeutet, ein Maximum oder Minimum auftreten. Im ersten Fall, wo die Erstarrungspunkte aller Gemische zwischen denen der Komponenten liegen, kann die Erstarrungskurve ganz so wie in dem analogen Fall der Siedekurve eine gerade Linie sein. Das ist z. B. bei den Gemischen von Naphtalin und β-Naphtol der Fall. Meist sind aber die Kurven gekrümmt. Gemische dieser Art mit nach unten konkaver Erstarrungskurve sind z. B. diejenigen von Phenanthren und Anthracen. Das Diagramm hat dann die in Figur 24 wiedergegebene Gestalt.

Hier gibt die Kurve $A'C'B'$ die Abhängigkeit der Erstarrungstemperatur von der Zusammensetzung der Schmelze wieder, während die Zusammensetzung der zugehörigen festen Phasen aus der Kurve $A'C_1B'$ zu ersehen ist. Jedem Punkt der einen Kurve entspricht der auf der gleichen Höhe, also bei gleicher Temperatur liegende Punkt der zweiten Kurve.

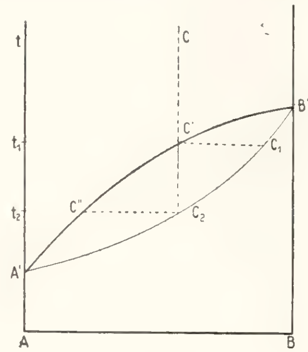


Fig. 24.

Es ist nun leicht zu übersehen, was geschieht, wenn eine flüssige Mischung z. B. von der Zusammensetzung C abgekühlt wird. Bei C' scheiden sich Mischkristalle der Zusammensetzung C_1 ab. Während des weiteren Erstarrens verschiebt sich die Zusammensetzung der Lösung längs $C'C''$, die der festen Phase längs C_1C_2. Hierbei wird vorausgesetzt, daß während der Abkühlung wirklich Gleichgewichtszustände durchlaufen werden, d. h. daß die feste Phase Zeit hat, die jeweilige Gleichgewichtskonzentration anzunehmen. Das Endresultat ist also dann, daß die Mischung zu einer festen Lösung derselben Zusammensetzung erstarrt ist. Die Mischung von der Zusammensetzung C erstarrt also in dem Temperaturintervall t_1t_2. Es entspricht hier jeder Mischung eine bestimmtes Erstarrungsintervall. Trägt man wie in Figur 12 als Abszisse die Zeit, als Ordinate die Temperatur auf, dann zeigt die Abkühlungskurve einer solchen Mischung innerhalb des betreffenden Erstarrungsintervalls bei der Abkühlung geringere Neigung, ein horizontales Stück tritt nicht auf. Dadurch unterscheidet sich die Abkühlungskurve charakteristisch von der in Figur 12 wiedergegebenen. Erwärmt man Mischkristalle der Zusammensetzung C, dann beginnen sie bei t_2 unter Bildung von Schmelze der Zusammensetzung C'' zu schmelzen, während des weiteren Schmelzens ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze längs $C''C'$, diejenige der festen Phase längs C_2C_1, so daß bei der Temperatur t_1 alles geschmolzen ist. Man kann deshalb auch die Kurve $A'C'B$,

als Erstarrungs-, die Kurve $A'C_1B'$ als Schmelzkurve bezeichnen. Hieraus ergibt sich die relative Lage der beiden Kurven noch einfacher als aus den oben angestellten Ueberlegungen: Die Schmelzkurve liegt immer unter der Erstarrungskurve.

Aus dem bisher Gesagten ergeben sich ohne weiteres die den Feldern des Diagramms entsprechenden Zustände. Oberhalb $A'C'B'$ ist das Gebiet der homogenen Schmelze, unterhalb $A'C_1B'$ das der homogenen festen Lösungen. Durch die beiden Kurven wird das heterogene, aus flüssigen und festen Lösungen bestehende Gebiet umgrenzt. Die Anwesenheit des Dampfes wird hier und im folgenden immer als selbstverständlich vorausgesetzt.

Häufig sind, wie bereits erwähnt, die Erstarrungskurven nach unten konvex, das ist z. B. bei Gemischen von Carbazol und Anthracen der Fall. Der Fall bietet gegenüber dem eben besprochenen nichts Neues.

Die beiden anderen Typen, Auftreten eines Maximums oder Minimums, werden durch Figur 25 und Figur 26 wiedergegeben.

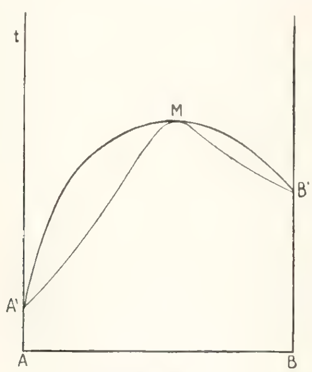


Fig. 25.

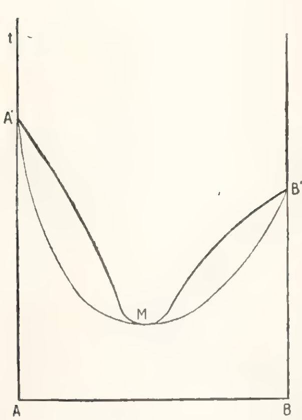


Fig. 26.

Beispiele für das Auftreten eines Maximums sind die Gemische aus d- und l-Carvoxim, für das Auftreten eines Minimums Gemische von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid, p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol u. a. m. Die dem Maximum bezw. Minimum entsprechenden Gemische spielen insofern eine besondere Rolle, als sie kein Erstarrungsintervall haben, sondern wie ein reiner Stoff bei einer konstanten Temperatur erstarren und bei derselben Temperatur wieder schmelzen. Die Entscheidung der Frage, ob eine solche konstant schmelzende Substanz eine chemische Verbindung darstellt, ist unter Umständen schwer oder gar nicht zu treffen. Theoretisch wird zwar, wenn keine Verbindung vorliegt, die Zusammensetzung der konstant schmelzenden Mischung, ganz wie bei den konstant siedenden Gemischen, vom Druck abhängen. Aber die Abhängigkeit vom Druck ist hier so klein, daß dieser Weg aus experimentellen Gründen nicht gangbar erscheint. Man wird hier besonderen Wert darauf legen müssen, ob die dem Maximum bezw. Minimum entsprechende Zusammensetzung einer einfachen chemischen Formel entspricht. Außerdem wird man im Falle eines Maximums das Vorhandensein einer Verbindung für wahrscheinlicher halten dürfen als im Falle eines Minimums.

Bekanntlich wird die Art des Schmelzens, besonders in der organischen Chemie, häufig als Kriterium der Reinheit benützt. Eine Substanz, welche „scharf" d. h. bei konstanter Temperatur schmilzt, wird als rein betrachtet. Tatsächlich ist dieser Schluß, wie wir gesehen haben, insofern berechtigt, als Substanzen, welche einen anderen Stoff gelöst enthalten, meist in einem Temperaturintervall schmelzen. Im Fall eines Maximums oder Minimums wird dieser Schluß jedoch hinfällig.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die beiden Komponenten in festem Zustande nicht unbegrenzt mischbar sind. Es können dann zwei feste Phasen und damit vierfache Punkte auftreten. Die Abhängigkeit der gegenseitigen Löslichkeit von der Temperatur wurde bereits oben besprochen. Sie wird schematisch durch Figur 27 wiedergegeben. Bei jeder Temperatur unterhalb der kritischen Lösungstemperatur sind nur Lösungen möglich, deren Zusammensetzung links bezw. rechts von dem durch die Kurve LkL' umgrenzten Gebiet liegt. Systeme, deren Zusammensetzung innerhalb LkL' liegt, bestehen aus zwei festen Phasen.

Tritt nun bereits unterhalb der kritischen Lösungstemperatur Schmelzung ein, etwa bei der Temperatur t_s, dann sind zwei Fälle möglich. Entweder liegt die Zusammensetzung der entstehenden Schmelze

zwischen f_1 und f_2, etwa bei E, dann tritt hier die Umwandlung f_1 (fest) + f_2 (fest) ⇄ Schmelze E ein.

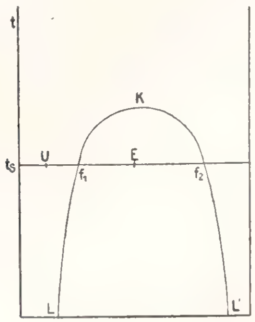


Fig. 27.

In diesem Punkt scheiden sich also beim Abkühlen aus der Schmelze zwei feste Phasen ab, es ist das also ein eutektischer Punkt. Das Schmelzdiagramm hat dann die in Figur 28 wiedergegebene Gestalt.

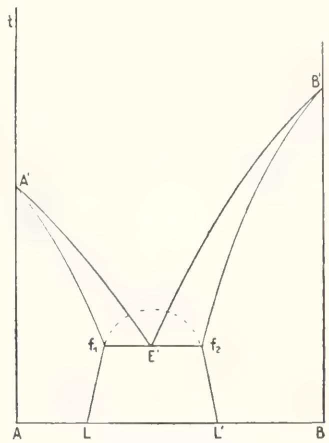


Fig. 28.

Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen A und f_1 oder zwischen f_2 und B liegt, erstarren, ganz so wie im Falle der unbegrenzten Mischbarkeit, schließlich zu Mischkristallen der gleichen Zusammensetzung. Beim weiteren Abkühlen der Mischkristalle wird eventuell, wenn die Kurve f_1L bezw. f_2L' getroffen wird, Entmischung eintreten. Liegt dagegen die Zusammensetzung der Schmelze zwischen f_1 und f_2, dann erstarrt sie schließlich zu einem Konglomerat von Mischkristallen der Zusammensetzung f_1 und f_2. Die Abkühlungskurven solcher Mischungen zeigen natürlich bei der eutektischen Temperatur, welche dem Punkt E′ entspricht, ein horizontales Stück. Ein Schmelzdiagramm dieses Typus zeigt z. B. das System Kaliumnitrat-Thalliumnitrat. Den einzelnen Feldern des Diagramms entsprechen folgende Zustände: Oberhalb A′E′B′ homogene Schmelze, innerhalb $AA'f_1L$ und $BB'f_2L'$ homogene feste Lösungen. Innerhalb Lf_1f_2L' zwei feste Phasen, innerhalb $A'E'f_1$ und $B'E'f_2$ feste und flüssige Lösung.

Es kann aber auch (vgl. Fig. 27) die Zusammensetzung der entstehenden Schmelze außerhalb f_1f_2, etwa bei U, liegen. Eine solche Schmelze kann natürlich nicht aus f_1 und f_2 entstehen. Sie kann vielmehr nur dadurch entstehen, daß sich f_1 in diese Schmelze und f_2 umwandelt. Hier besteht das Gleichgewicht f_1 (fest) ⇄ Schmelze U + f_2 (fest). Die Mischkristalle f_1 schmelzen zu einem Brei von festem f_2 und Schmelze, dieser vierfache Punkt ist also analog den Schmelz- bezw. Umwandlungspunkten von Verbindungen wie Anthracenpikrat oder Glaubersalz (vgl. oben S. 497). Man bezeichnet solche Punkte auch als Umwandlungspunkte. Das Schmelzdiagramm erhält dann die in Figur 29 wiedergegebene Gestalt.

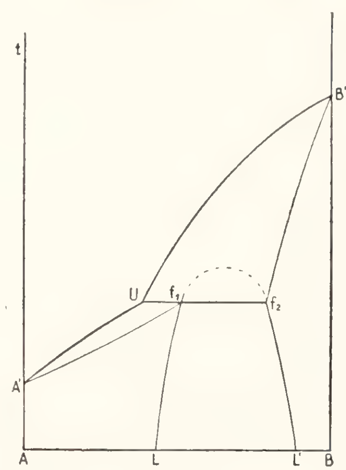


Fig. 29.

Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen B und f_2 liegt, erstarren schließlich zu Mischkristallen der gleichen Zusammensetzung. Eventuell findet beim weiteren Abkühlen dieser Mischkristalle Entmischung statt, wenn die Linie f_2L' getroffen wird.

Liegt die Konzentration der Schmelze zwischen f_1 und f_2 dann wird, wenn die Temperatur des Umwandlungspunktes erreicht ist, Schmelze von der Zusammensetzung U neben Mischkristallen von der Zusammensetzung f_2 vorhanden sein. Wird dem System nun weiter Wärme entzogen, so bleibt nach

dem oben Gesagten die Temperatur konstant, während sich aus der Schmelze von der Zusammensetzung U und den Mischkristallen von der Zusammensetzung f_2 Mischkristalle von der Zusammensetzung f_1 bilden. Schließlich ist alles zu einem Konglomerat von Mischkristallen f_1 und f_2 erstarrt. Liegt die Zusammensetzung der Schmelze zwischen f_1 und U, dann ist ebenfalls, wenn beim Abkühlen die Temperatur U erreicht ist, Schmelze von der Zusammensetzung U neben Mischkristallen f_2 vorhanden, auch hier findet nun Bildung der Mischkristalle f_1 aus Schmelze U und Mischkristallen f_2 statt, es bleibt jedoch Schmelze U übrig und beim weiteren Abkühlen verschiebt sich die Zusammensetzung der Schmelze längs UA', die der Mischkristalle längs f_1A', bis schließlich alles zu Mischkristallen erstarrt ist, deren Zusammensetzung gleich der der ursprünglichen Schmelze ist.

Liegt die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze zwischen U und A, dann findet schließlich Erstarrung zu Mischkristallen der gleichen Zusammensetzung statt. Die Form der entsprechenden Abkühlungskurven ergibt sich aus dem Gesagten ohne weiteres. Ein Beispiel für ein derartiges Schmelzdiagramm ist das System Natriumnitrat-Silbernitrat. Auch in solchen Fällen läßt sich nicht ohne weiteres mit Sicherheit sagen, ob eine chemische Verbindung vorliegt oder nicht.

Nur in dem Falle eines aus zwei Diagrammen der in Figur 28 wiedergegebenen Art zusammengesetzten Diagramms, welches also auch aus Figur 11 entsteht, wenn die Komponenten und die Verbindung ineinander beschränkt löslich sind, kann man mit Sicherheit auf eine Verbindung schließen. Ein solches Diagramm weist die zu jedem Maximum gehörigen zwei eutektischen Punkte auf. Es bietet gegenüber dem bisher Besprochenen nichts prinzipiell Neues.

12. Gleichgewichte dritter Ordnung. Hier gilt in noch höherem Maße das oben über die Gleichgewichte zweiter Ordnung Gesagte: Die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten ist hier bereits außerordentlich groß. Eine Beschränkung auf wenige typische Beispiele erscheint um so mehr geboten, als einzelne Fälle an anderer Stelle behandelt werden (vgl. den Artikel „Phasenregel").

12a) Reduktion des Eisenoxyduloxyds. Betrachten wir auch hier zunächst ein Gleichgewicht, an dem keine flüssige Phase beteiligt ist. Als Beispiel diene das bereits erwähnte Gleichgewicht $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 4H_2O + 3Fe$. Bei Gegenwart von Eisenoxyduloxyd und Eisen hat der Sauerstoffdruck für jede Temperatur einen bestimmten Wert, nämlich denjenigen des Dissoziationsdruckes des Oxyduloxyds bei der betreffenden Temperatur (vgl. oben S. 490). Es ist also in der Gasphase C_{O_2} konstant, aus der Gleichung $\frac{C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{H_2O}} = K$ des Knallgasgleichgewichtes wird also $\frac{C^2_{H_2}}{C^2_{H_2O}} = \text{Konst.}$ bezw. $\frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}} = \text{Konst.}$ oder, da die Drucke den Konzentrationen proportional sind, $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \text{Konst.}$ Diese Beziehung wurde von Preuner geprüft. Es seien einige der von diesem Autor erhaltenen Resultate angeführt.

Drucke in mm Hg.

p_{H_2O}	p_{H_2}	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
$t = 1150^0$		
9,9	11,3	0,88
15,4	18,1	0,85
35,4	41,1	0,86
49,3	58,2	0,86
$t = 900^0$		
10,0	14,2	0,70
21,5	30,6	0,70
49,3	71,8	0,68

Aus diesen Daten und denen des Knallgasgleichgewichts (s. oben S. 481) kann man den Dissoziationsdruck des Eisenoxyduloxyds berechnen. Denn es lassen sich natürlich aus dem Knallgasgleichgewicht zu den Wasserdampf- und Wasserstoffdrucken die Sauerstoffdrucke berechnen.

Auf diese Weise berechnete Sackur für den Dissoziationsdruck bei 1000° abs. (723° C) den Wert $4 \cdot 10^{-21}$ Atmosphären.

12b) Anthracenpikrat. Es sei nun noch ein Fall betrachtet, welcher interessante Beziehungen zu den homogenen Gleichgewichten vermittelt.

Da in verdünnten Lösungen die Gasgesetze gelten (vgl. den Artikel „Lösungen"), so kann man alle Betrachtungen, die über Gleichgewichte mit Gasphasen angestellt wurden, unverändert auf den Fall übertragen, daß eine der Phasen eine verdünnte flüssige Lösung ist. Hiervon wurde ja schon bei der Besprechung der Dampfdrucke und Löslichkeiten verschiedener fester Formen eines Stoffes Gebrauch gemacht (s. oben S. 487).

Fügen wir nun einem aus Gasphase und festen Phasen bestehenden System zweiter Ordnung ein Lösungsmittel zu, dann wird dieses sich mit den vorhandenen Phasen ins Gleichgewicht setzen d. h. sich sättigen. Wie bereits erwähnt, muß die Lösung dann gleichzeitig in bezug auf die festen Phasen und die

mit diesen im Gleichgewicht befindliche Gasphase gesättigt sein.

Betrachten wir nun den Fall einer festen in der Gasphase dissoziierenden Verbindung (vgl. oben S. 490), dann wird sich in der flüssigen Phase, dem zugefügten Lösungsmittel, das Gleichgewicht zwischen der Verbindung und den Komponenten ebenso wie in der Gasphase einstellen, und in Anwesenheit der festen Verbindung wird auch hier das Produkt aus den Konzentrationen der Komponenten konstant sein müssen. (Wir haben hier der Einfachheit halber nur den Fall in Betracht gezogen, daß die Verbindung aus je einem Molekül der Komponenten besteht. Anderenfalls wäre natürlich entsprechend dem Massenwirkungsgesetz das Produkt der betreffenden Potenzen der Konzentrationen konstant.)

Man bezeichnet dieses Produkt, welches besonders bei der Behandlung gesättigter Lösungen von Elektrolyten eine Rolle spielt, als Löslichkeitsprodukt.

Ein Beispiel eines solches Gleichgewichts liegt in den alkoholischen Lösungen des Anthracenpikrats vor. Anthracen und Pikrinsäure bilden, wie bereits erwähnt (vgl. oben S. 497) eine Verbindung, welche aus je einem Molekül der Komponenten besteht. Bezeichnen wir die Konzentrationen des Anthracens, der Pikrinsäure, des Anthracenpikrats mit C_A, C_P, C_{AP}, dann ist also $\frac{C_A . C_P}{C_{AP}} = K$.

Bei dem Gleichgewicht $NH_4SH = H_2S + NH_3$ konnte bei Anwesenheit der festen Verbindung die Konzentration des Ammoniumhydrosulfids in der Gasphase entsprechend dem geringen Dampfdruck des festen Stoffes vernachlässigt und damit die analytisch ermittelte Gesamtkonzentration des Ammoniaks bezw. Schwefelwasserstoffs ohne weiteres als die Konzentration des betreffenden Stoffes in unverbundenem Zustande betrachtet werden. Im vorliegenden Fall aber ist das nicht möglich. Einerseits ist die Löslichkeit des Anthracenpikrats bezw. seine Gleichgewichtskonzentration beträchtlich, andererseits stellt sich das Gleichgewicht unmeßbar schnell ein. Man kann deshalb nicht auf chemischem Wege feststellen, wieviel von den in der Lösung vorhandenen Komponenten, Anthracen und Pikrinsäure, in freiem, wieviel in verbundenem Zustande vorhanden ist.

Diese Schwierigkeit ließ sich jedoch überwinden, da man die Löslichkeiten des Anthracens bezw. der Pikrinsäure gesondert bestimmen kann. Läßt man nämlich das Gleichgewicht $A + P \rightleftarrows AP$ sich in Gegenwart von festem Anthracen einstellen, dann ist $C_A = L_A$, wenn wir mit L_A die Löslichkeit des Anthracens in Alkohol bei der betreffenden Temperatur bezeichnen. Daher ist von dem in einer an Anthracen gesättigten Lösung bestehenden Gleichgewicht $A + P \rightleftarrows AP$ bekannt: $C_A = L_A$, ferner $C_A + C_{AP}$, $C_P + C_{AP}$, da diese Summen gleich den analytisch feststellbaren Gesamtkonzentrationen des Anthracens bezw. der Pikrinsäure sein müssen. Damit ist also auch C_{AP} und C_P bekannt. Die analogen Ueberlegungen gelten natürlich, wenn man von einer an Pikrinsäure gesättigten Lösung ausgeht.

Sind gleichzeitig Anthracen und Pikrat als feste Phasen anwesend, dann ist $C_A = L_A$, $C_{AP} = L_{AP}$ und auf diese Weise läßt sich nun L_{AP}, die Löslichkeit des Pikrats, welche, wie erwähnt, nicht direkt meßbar ist, ermitteln. In einer solchen Lösung ist natürlich C_P konstant. Das Gleichgewicht ist ja völlig analog dem Gleichgewicht zwischen festem CaO, $CaCO_3$ und gasförmigem CO_2. Ist so L_{AP} ermittelt, kann man schließlich die Lage des Gleichgewichts auch in Lösungen feststellen, welche nur an Pikrat gesättigt sind.

Das System wurde von Behrend bei 25° untersucht. Es sei das Verfahren an einigen seiner Daten klargemacht (die Konzentrationen bedeuten Hundertstel Mole pro kg Alkohol). Es ergab sich $L_A = 0{,}991$, $L_P = 33{,}4$. In einer an Anthracen gesättigten Lösung war z. B. die Gesamtkonzentration des Anthracens 1,16, die Konzentration des freien Anthracens $C_A = L_A = 0{,}991$, diejenige des Pikrats $C_{AP} = 1{,}16 - 0{,}991 = 0{,}17$. Die Gesamtkonzentration der Pikrinsäure war 9,68, daher die der freien Pikrinsäure $C_P = 9{,}68 - 0{,}17 = 9{,}51$; daher $K = \frac{9{,}51 . 0{,}991}{0{,}17} = 55{,}5$. Für L_{AP} hatte sich als Mittelwert aus Versuchen mit festem Pikrat und festem Anthracen einerseits, festem Pikrat und fester Pikrinsäure andererseits, der Wert 0,309 ergeben. Ein Versuch, bei welchem nur Pikrat in festem Zustande anwesend war und die Lösung noch überschüssige Pikrinsäure enthielt (s. u.), ergab z. B. Gesamtkonzentration des Anthracens 0,849, Gesamtkonzentration der Pikrinsäure 31,5, daher $C_A = 0{,}849 - 0{,}309 = 0{,}540$, $C_P = 31{,}5 - 0{,}309 = 31{,}2$, also $K = \frac{31{,}2 . 0{,}540}{0{,}309} = 54{,}5$. Die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend. Das Produkt $31{,}2 . 0{,}540 = 16{,}8$ ist das Löslichkeitsprodukt.

Man kann derartige Systeme auch noch unter einem etwas anderen Gesichtspunkt betrachten. Im allgemeinen wird die Löslichkeit eines Stoffes durch die gleichzeitige Anwesenheit eines anderen Stoffes in der Lösung nicht wesentlich beeinflußt (vgl. den

Artikel „Lösungen"). Im vorliegenden Falle aber löst sich in einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure viel mehr Anthracen auf als in reinem Alkohol und umgekehrt, weil in der Lösung ein Teil des Anthracens oder der Pikrinsäure chemisch gebunden wird.

Man kann daher umgekehrt aus einer ausgesprochenen Erhöhung der Löslichkeit eines Stoffes durch einen anderen auf chemische Einwirkung schließen und wie im Falle des Anthracenpikrats die scheinbare Erhöhung der Löslichkeit der Konzentration des gebundenen Anteils gleichsetzen. Die Richtigkeit einer solchen Annahme muß aber ähnlich wie bei den Abweichungen von den Gasgesetzen (s. oben S. 476) entweder dadurch erwiesen werden, daß die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes gezeigt wird, wie im Falle von Anthracen und Pikrinsäure, oder durch den Nachweis, daß auch sonst auffallende Abweichungen von der reinen Additivität der Eigenschaften, bezw. neue spezifische Eigenschaften auftreten. So macht sich die Bildung des Anthracenpikrats ebenso wie die Dissoziation des Stickstofftetroxyds durch das Auftreten einer spezifischen Färbung bemerkbar.

Ein bekannter Fall einer derartigen Löslichkeitserhöhung, welche sich durch chemische Reaktion erklären ließ, ist die Erhöhung der Löslichkeit von Jod in Wasser durch Jodion, die man auf die Bildung von Trijodion zurückführen konnte (vgl. den Artikel „Fluorgruppe").

Die oben (S. 491) über den Zusammenhang zwischen Druck bezw. Konzentration und Zusammensetzung der festen Phasen angestellten Ueberlegungen gelten natürlich auch hier. Man kann aus den oben gegebenen Daten z. B. direkt berechnen, unterhalb welcher Konzentration festes Anthracen aus einer alkoholischen Pikrinsäurelösung keine Pikrinsäure „aufnehmen", d. h. festes Pikrat bilden kann. In einer Lösung, in welcher gleichzeitig festes Anthracen und Pikrat anwesend sind, ist $C_A = L_A = 0{,}991$; $C_{AP} = L_{AP} = 0{,}309$ $C_P = \frac{K . C_{AP}}{C_A} = \frac{0{,}309 . 55}{0{,}991} = 17{,}1$ und die Gesamtkonzentration der Pikrinsäure $= 17{,}1 + 0{,}309 = 17{,}4$.

Aus einer Lösung, welche weniger Pikrinsäure enthält, würde also festes Anthracen keine Pikrinsäure aufnehmen. Diese Zahl könnte man natürlich auch direkt ermitteln, ohne die Gleichgewichts- und Löslichkeitsdaten im übigen zu kennen, ganz wie oben für Calciumoxyd und Kohlendioxyd beschrieben (s. S. 491 Fig. 8). So fanden Appleyard und Walker direkt, daß Diphenylamin aus einer wässerigen Pikrinsäurelösung keine Pikrinsäure aufnimmt, d. h. sich nicht braun färbt, solange die Konzentration der Pikrinsäure den Wert 0,060 Mol pro Liter nicht erreicht hat.

Ferner ergibt sich, daß wenn festes Anthracenpikrat mit einer relativ geringen Menge Alkohol versetzt wird, sich festes Anthracen abscheiden muß.

Denn in einer an Pikrat gesättigten Lösung ist $C_A . C_P = K C_{AP} = K L_{AP} = 55 . 0{,}309 = 17{,}0$. Ist vorher keine Pikrinsäure in der Lösung, dann ist $C_A = C_P = \sqrt{17{,}0} = 4{,}12$.

Da aber $L_A = 0{,}991$, wäre eine solche Lösung stark in bezug auf Anthracen übersättigt. Es wird so lange Anthracen ausfallen und neues Pikrat in Lösung gehen bis $C_P = 17{,}1$ (s. o.).

12c) **Gleichgewichtskonstante und Löslichkeit.** Wir haben schon mehrfach von der Ueberlegung Gebrauch gemacht, daß wenn in einer flüssigen Phase und der damit in Gleichgewicht befindlichen Gasphase sich ein Gleichgewicht einstellt, auch bezüglich jedes einzelnen beteiligten Stoffes zwischen beiden Phasen Gleichgewicht herrschen, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Stoffe in den beiden Phasen den Löslichkeiten der einzelnen Gase entsprechen muß. Daraus ergibt sich nach Nernst ein wichtiger Schluß.

Betrachten wir nun den einfachen Fall eines Gleichgewichts zwischen zwei Isomeren $A \rightleftarrows A'$ und nehmen an, dieses Gleichgewicht habe sich in einer Lösung und der damit im Gleichgewicht befindlichen Gasphase eingestellt. In der Gasphase sei $\frac{c_A}{c_{A'}} = K_G$, in der Lösung $\frac{C_A}{C_{A'}} = K$. Nun muß nach dem Obigen sein: $\frac{C_A}{c_A} = l_A$, $\frac{C_{A'}}{c_{A'}} = l_{A'}$, wo l_A bezw. $l_{A'}$ die Löslichkeiten der beiden Stoffe bezogen auf den Gaszustand sind. Daher

$$\frac{K}{K_G} = \frac{C_A}{C_{A'}} . \frac{c_{A'}}{c_A} = \frac{l_A}{l_{A'}}$$

$$K = K_G \frac{l_A}{l_{A'}}, \text{ oder } K_G = \frac{l_{A'}}{l_A} \cdot K.$$

Da nun diese Betrachtung für jedes Lösungsmittel gilt, ergibt sich, daß der Ausdruck $\frac{l_{A'}}{l_A} \cdot K$ für jedes Lösungsmittel denselben Wert haben muß.

Nun ist aber sehr häufig die Löslichkeit bezogen auf den Gaszustand der Messung nicht zugänglich, wenn die betreffenden Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und einen sehr kleinen Dampfdruck haben. Diese Schwierigkeit läßt sich aber umgehen,

wenn man bedenkt, daß, wie bereits erwähnt, eine in bezug auf die feste Form gesättigte Lösung es auch in bezug auf den gesättigten Dampf der festen Form sein muß. Es ist daher, wenn wir die Löslichkeit der festen Formen mit L_A, $L_{A'}$, die Dampfdrucke mit p_A, $p_{A'}$ bezeichnen $L_A = p_A l_A$; $L_{A'} = p_{A'} l_{A'}$. Daher $K_G = K \frac{p_A L_{A'}}{p_{A'} L_A}$ und $K = K_G \cdot \frac{p_{A'} L_A}{p_A . L_{A'}}$. Und da die Dampfdrucke der festen Formen bei konstanter Temperatur einen bestimmten konstanten Wert haben, $K = G \cdot \frac{L_A}{L_{A'}}$, $G = \frac{L_{A'}}{L_A} \cdot K$ wo G eine Konstante. Es hat also der Ausdruck $\frac{L_{A'}}{L_A} \cdot K$ für ein solches Gleichgewicht in allen Lösungsmitteln denselben Wert.

Diese Beziehung hat Dimroth an Gleichgewichten zwischen isomeren Triazolcarbonsäureestern geprüft und bestätigt gefunden.

Mittels der obigen Beziehung ist es z. B. möglich, die Gleichgewichtskonstante für verschiedene Lösungsmittel aus den Löslichkeiten zu berechnen, wenn sie für ein Lösungsmittel bekannt ist. Qualitativ ergibt sich, daß das Gleichgewicht zwischen den Isomeren von einem Lösungsmittel nach der Seite der in diesem Lösungsmittel leichter löslichen Form verschoben wird. Bringt man eine der beiden Formen in ein Lösungsmittel, so beobachtet man, wenn die Umwandlung in der Lösung langsam stattfindet, folgendes: es sättigt sich das Lösungsmittel zunächst mit dieser Form, entsprechend ihrer Löslichkeit, dann geht in dem Maße als die Umwandlung in der Lösung stattfindet, immer mehr von der betreffenden Form in Lösung, bis die Konzentration der zweiten Form mit der Sättigungskonzentration der ersten im Gleichgewicht ist. Aus dieser scheinbaren Erhöhung der Löslichkeit kann man natürlich wieder auf das Bestehen eines derartigen Gleichgewichts schließen und seine Lage berechnen. Engt man eine Lösung ein, so wird, wenn sich das Gleichgewicht rasch genug einstellt, sich schließlich diejenige Form abscheiden, deren Sättigungskonzentration zuerst erreicht wird. Das muß unabhängig vom Lösungsmittel immer dieselbe Form sein. Denn da sich nach dem Obigen die Gleichgewichtskonzentrationen verhalten wie die Löslichkeiten multipliziert mit einer Konstante G, wird, wenn nicht zufällig G=1, die in bezug auf die eine Form gesättigte Gleichgewichtslösung stets in bezug auf die andere, und zwar unabhängig vom Lösungsmittel dieselbe, über- oder untersättigt sein:

$$\frac{C_A}{C_{A'}} = \frac{L_A}{L_{A'}} G,\ C_A = L_A,\ C_{A'} = \frac{L_{A'}}{G}.$$

Es ist also in Gegenwart eines beliebigen Lösungsmittels stets dieselbe Form stabil. Auch diese Folgerung konnte Dimroth bestätigen. Die häufig zu findende Angabe, daß man beim Auskristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln je nach dem Lösungsmittel die eine oder die andere Form erhalte, kann also nur heißen, daß entweder in den betreffenden Lösungen sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hatte oder aber Uebersättigungen aufgetreten sind. Wird für eine Temperatur G=1, so ist da ein Umwandlungspunkt. Ein solcher ist aber bei organischen Isomeren anscheinend sehr selten.

Die Zahl der in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten Gleichgewichte ist sehr klein. Das Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ wurde von Cundall auf kolorimetrischem Wege in einer Reihe von Lösungsmitteln untersucht. Die Konstante ist stark vom Lösungsmittel abhängig, doch läßt sich die obige Betrachtung hier nicht prüfen weil keine Löslichkeitsdaten vorliegen. Handelt es sich nicht um ein einfache Umwandlung zweier Moleküle ineinander, sondern sind mehrere Moleküle beteiligt, dann treten natürlich in den oben entwickelten Ausdrücken die entsprechenden Produkte bezw. Potenzen der Löslichkeiten auf.

13. Die Phasenregel. Wenn wir nun die Ergebnisse der Betrachtungen über die heterogenen Gleichgewichte zusammenfassen, gelangen wir zu einer sehr wichtigen allgemeinen Beziehung.

Wir haben gesehen, daß zweiphasige Gleichgewichte erster Ordnung (z. B. Flüssigkeit und Dampf, Flüssigkeit und feste Phase) bei verschiedenen Drucken und Temperaturen möglich sind, jedoch entsprach jeder Temperatur ein bestimmter Druck und umgekehrt. Dagegen ist bei einem zweiphasigen Gleichgewicht zweiter Ordnung durch die Annahme der Temperatur der Druck noch nicht eindeutig bestimmt. So läßt sich in dem Gleichgewicht zwischen festem Ammoniumhydrosulfid und der Gasphase (s. oben S. 490) bei gegebener Temperatur der Druck durch Aenderung der Zusammensetzung der Gasphase variieren. Drei Phasen eines Stoffes konnten nur bei einem Punkt, dem betreffenden Tripelpunkt gleichzeitig bestehen, drei Phasen eines Gleichgewichts zweiter Ordnung dagegen sind bei verschiedenen Drucken und Temperaturen möglich (Beispiel: Calciumoxyd, Calciumkarbonat, Kohlendioxyd), und drei Phasen eines Gleichgewichts dritter Ordnung waren wieder selbst bei gegebener Temperatur bei verschiedenen Drucken, je nach der Zusammensetzung der Gasphase, möglich (Beispiel: Eisen, Eisenoxyduloxyd, Gasphase s. S. 506). Vier Phasen waren bei Gleichgewichten erster Ordnung überhaupt

nicht, bei Gleichgewichten zweiter Ordnung nur bei einer Temperatur (Beispiel: Silber, Silberfluorid, Silbersubfluorid, Gasphase s. S. 492), bei Gleichgewichten dritter Ordnung dagegen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen möglich (Beispiel: Anthracen, Anthracenpikrat, Lösung, Dampf s. S. 507). Wir sehen also, daß die Maximalzahl der im Gleichgewicht möglichen Phasen um zwei größer ist, als die Zahl der Bestandteile des Systems.

Diese Maximalzahl ist nur bei einem Wert von Druck und Temperatur möglich. Es läßt sich also hier kein Faktor variieren, man nennt ein solches Gleichgewicht deshalb nonvariant. Dementsprechend wird ein Gleichgewicht, bei dem man über einen Faktor, z. B. die Temperatur, frei verfügen kann, monovariant genannt. Monovariant sind also nach dem obigen die zweiphasigen Gleichgewichte erster, die dreiphasigen zweiter, die vierphasigen Gleichgewichte dritter Ordnung usw. In analoger Weise nennt man Gleichgewichte, bei denen über zwei Faktoren frei verfügt werden kann, z. B. zweiphasige Gleichgewichte zweiter Ordnung, divariant usw.

Die Zahl der Faktoren, über welche man frei verfügen kann (Druck, Temperatur, Konzentration der einzelnen Phasen) pflegt man als die Zahl der Freiheiten des Systems zu bezeichnen. Es läßt sich dann das Gesagte in den Satz zusammenfassen: Die Zahl der Freiheiten ist gleich der um zwei vermehrten Zahl der Bestandteile, vermindert um die Zahl der Phasen: Freiheiten = Bestandteile + 2 — Phasen.

Dieses als Phasenregel bezeichnete Gesetz wurde von Willard Gibbs (1875) auf thermodynamischem Wege streng abgeleitet (vgl. den Artikel „Phasenlehre“).

14. Messungsmethoden. Die Methoden der Gleichgewichtsmessungen sind äußerst mannigfaltig. Es gibt kaum eine physikalische oder chemische Eigenschaft, die noch nicht dazu herangezogen worden wäre. Es sollen hier nur die Methoden charakterisiert, experimentelle Einzelheiten aber nicht erörtert werden. Manche Methoden lassen sich sowohl auf homogene wie auf heterogene Gleichgewichte anwenden. Aber im großen und ganzen hat sich die Technik der beiden Gebiete gesondert entwickelt.

14a) Homogene Gleichgewichte. Bei den homogenen Gleichgewichten handelt es sich darum, die Zusammensetzung d. h. den chemischen Zustand des Systems unter den gegebenen Umständen zu erfahren. Das läßt sich mittels chemischer und physikalischer Methoden erreichen.

Durch die ersteren, Analysenmethoden aller Art, wird das Gleichgewicht gestört und ihre Anwendung setzt daher voraus, daß unter den bei der Analyse herrschenden Bedingungen das Gleichgewicht dieser Störung nicht folgt, daß also z. B. die Nachlieferung des bei der Analyse entfernten Bestandteils unter den bei der Analyse eingehaltenen Bedingungen nicht mit merklicher Geschwindigkeit erfolgt. So ist es z. B., wie bereits erwähnt (s. oben S. 507), nicht möglich in dem Gleichgewicht, welches sich in einer alkoholischen Lösung von Anthracen und Pikrinsäure einstellt, die Konzentration, sei es der freien Pikrinsäure, des freien Anthracens oder des Pikrats auf chemischem Wege zu bestimmen. Bei einer Titration würde man z. B. stets die gesamte Pikrinsäure ermitteln, weil das Pikrat nach Störung des Gleichgewichts unmeßbar schnell zerfällt.

In einzelnen Fällen läßt sich die Konzentration eines der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe durch seine katalytische Wirkung auf eine unabhängige Reaktion messen. Dieses Verfahren ist jedoch bisher nur auf elektrolytische Gleichgewichte angewandt worden. So wird die Wasserstoffionkonzentration gelegentlich durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers bestimmt (vgl. die Artikel „Chemische Kinetik“ und „Katalyse“).

Wird das Gleichgewicht gemessen, welches sich bei einer hohen Temperatur einstellt, dann muß das System erst auf die für die Analyse geeignete Temperatur abgekühlt werden. Dabei ergibt sich aber die Schwierigkeit, daß das Gleichgewicht ja meist von der Temperatur abhängig ist und infolgedessen beim Abkühlen sich verschiebt. Nun ist aber die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in hohem Grade von der Temperatur abhängig, sie nimmt mit sinkender Temperatur sehr rasch ab (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik“). Infolgedessen ist es sehr häufig möglich, einer merklichen Verschiebung des Gleichgewichts dadurch zu entgehen, daß man das System sehr rasch abkühlt, „abschreckt“, wobei das Gebiet, in welchem die Geschwindigkeit der Reaktion noch merklich ist, so rasch durchlaufen wird, daß keine wesentliche Verschiebung eintritt. Günstig wirkt hierbei der Umstand mit, daß in der Nähe des Gleichgewichts die Geschwindigkeit relativ gering ist (vgl. oben S. 472).

Diesen Effekt kann man auf verschiedene Art erreichen. Am einfachsten dadurch, daß man die Gefäße, welche die betreffende Gasmischung oder Lösung enthalten, plötzlich abkühlt, etwa in ein Kältebad taucht. Auf diese Weise wurde zum Beispiel von Bodenstein das Jodwasserstoffgleichgewicht untersucht.

In vielen Fällen aber ist diese Methode nicht anwendbar, einmal deshalb, weil sich unter Umständen die Abkühlung nicht schnell genug durch die ganze Masse fortpflanzt, andererseits aber auch, weil die Gefäße den notwendigen Temperatursprung eventuell nicht aushalten.

Hier hat Nernst bei Gasreaktionen den Kunstgriff angewendet, das Gasgemisch durch einen Apparat strömen zu lassen, der im wesentlichen aus einem weiteren Gefäß besteht, das in eine enge Röhre ausläuft. Ersteres wird auf der Temperatur gehalten, für welche man das Gleichgewicht zu kennen wünscht, letztere auf möglichst tiefer Temperatur. Läßt man nun das zu untersuchende Gasgemisch durchströmen, so wird, da durch jeden Querschnitt in jedem Augenblick gleichviel strömen muß, die Strömungsgeschwindigkeit in dem weiten Gefäße relativ gering, in der engen Röhre relativ groß sein. Das Gemisch hat also einerseits Zeit, in dem weiteren Gefäß die betreffende hohe Temperatur anzunehmen, und wird andererseits beim Durchströmen der engen Röhre sehr rasch abgekühlt. Nach diesem Verfahren wurde von Nernst und Jellinek das Stickoxydgleichgewicht (s. Seite 481) gemessen.

Mit dieser Methode verwandt ist ein von Nernst angegebenes Verfahren, nach welchem das Knallgasgleichgewicht untersucht wurde. Man erhitzte Wasserdampf, in welchem ein Platindraht elektrisch geglüht wurde. An der Platinoberfläche stellte sich das Knallgasgleichgewicht der hier herrschenden Temperatur entsprechend ein. Eine Wiedervereinigung fand selbst in ganz geringer Entfernung vom Draht nicht mehr merklich statt, so daß nach einiger Zeit die Zusammensetzung des Gases in dem ganzen Raum dem an der Platinoberfläche sich einstellenden Gleichgewicht entsprach.

Wird umgekehrt das Gleichgewicht bei der Temperatur, für welche man es zu kennen wünscht, zu langsam erreicht, so kann man im Sinne der Fig. 1 (S. 472) aus den Geschwindigkeiten der beiden zum Gleichgewicht führenden Reaktionen auf das Gleichgewicht schließen.

Auch diese Methode haben Nernst und Jellinek auf das Stickoxydgleichgewicht angewendet.

Von den oben erwähnten Schwierigkeiten frei sind die physikalischen Methoden. Ist eine physikalische Eigenschaft in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Systems bekannt und ist diese Abhängigkeit eindeutig, dann läßt sich diese Eigenschaft zur Gleichgewichtsmessung verwenden.

So kann die Dichte bei Gasgleichgewichten herangezogen werden, wenn bei der Reaktion eine Aenderung der Molekülzahl stattfindet. Ein Beispiel für die Anwendung dieser Methode haben wir ja bereits in der Dissoziation des Stickstofftetroxyds kennen gelernt. Die Methoden der Gasdichtebestimmung (Meyer, Bunsen) wurden jedoch auch für sehr hohe Temperaturen ausgearbeitet (Nernst, Emich). So wurden die oben (S. 479) zitierten Daten für das Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffgleichgewicht bei hoher Temperatur auf diese Weise gewonnen.

Auch bei Gleichgewichten in Lösungen und Schmelzen läßt sich die Dichte zur Ermittelung der Lage des Gleichgewichts verwenden. Die Sache liegt aber insofern hier komplizierter, als zwischen Dichte und Zusammensetzung hier keine einfache Beziehung besteht, und außerdem die Dichte der Lösung durch chemische Umsetzungen nur wenig geändert wird. Es muß also einerseits die Abhängigkeit der Dichte von dem Grade der Umsetzung erst für den einzelnen Fall empirisch festgestellt, andererseits die Methode empfindlich genug gemacht werden. Ersteres ist nur dann mit Sicherheit möglich, wenn die Reaktion genügend langsam verläuft, so daß man synthetisch Gemische beliebiger Zusammensetzung herstellen kann. So konnten Bredig und Koelichen das Gleichgewicht $2CH_3COCH_3 \rightleftarrows CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH$ dadurch messen, daß sie die Aenderung des Volumens, welche bei der Reaktion stattfindet, verfolgten. Die Reaktion findet nur bei Gegenwart von Hydroxylionen mit merklicher Geschwindigkeit statt, in ihrer Abwesenheit konnte man beliebige synthetische Gemische herstellen; die Empfindlichkeit der Methode wird in solchen Fällen durch die Anwendung von Dilatometern erhöht (birnenförmige Gefäße mit angesetztem engem Rohr, wie bei den Thermometern). Stellt sich das Gleichgewicht in der Flüssigkeit oder Schmelze unter allen Umständen schnell ein, so kann man nur unter gewissen Annahmen über den Zusammenhang zwischen Dichte und Zusammensetzung zum Ziele gelangen. Man kann etwa von der Annahme ausgehen, daß die Dichte eine rein additive Eigenschaft ist. So konnte Brunner Aufschlüsse über die Gleichgewichte gewinnen, die sich in den Schmelzen reziproker Salzpaare einstellen.

Aendert sich bei der Reaktion die Molekülzahl, so kann natürlich statt der Aenderung der Dichte bei konstantem Druck auch die Aenderung des Druckes bei konstantem Volumen ermittelt werden. Dieser Methode entspricht bei Gleichgewichten in Lösungen die Ermittelung der Gesamtzahl der vorhandenen

Moleküle, z. B. durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung. Auf diese Weise sind hauptsächlich elektrolytische Gleichgewichte und Assoziations- oder Dissoziationsvorgänge untersucht worden. Ein Beispiel eines rein chemischen Gleichgewichtes, das auf diese Weise gemessen werden konnte, ist der Zerfall des Chloralhydrats.

Gelingt es, eine nur für einen Bestandteil durchlässige Wand herzustellen, so läßt sich die Gleichgewichtskonzentration oder der Partialdruck desselben direkt ermitteln. Von der Durchlässigkeit des Platins für Wasserstoff wurde z. B. bei der Untersuchung des Knallgas- und des Chlorwasserstoffgleichgewichtes (Nernst, Löwenstein, v. Wartenberg) Gebrauch gemacht. An dem Gefäß, in dem sich das Gleichgewicht einstellte, war ein Manometer angebracht, welches durch ein dünnes Platinblech von der Gasmischung abgeschlossen war. Auf diese Weise zeigte das Manometer nur den Partialdruck des Wasserstoffs an.

Bei Gleichgewichten in Lösungen entspricht diesem Verfahren in gewissem Sinne die Bestimmung der Konzentration eines der beteiligten Stoffe durch Verteilung gegen eine zweite, mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit oder gegen die Gasphase. Auf diese Weise wurden besonders elektrolytische Gleichgewichte gemessen, so z. B. die Dissoziation der Pikrinsäure in wässeriger Lösung durch Messung der Verteilung zwischen Wasser und Benzol (Rothmund und Drucker).

Ist mit der Reaktion eine Aenderung der Farbe verbunden, so läßt sich natürlich das Gleichgewicht kolorimetrisch bestimmen. (vgl. den Artikel „Spektralanalyse"). Auf die Messung der elektrolytischen Gleichgewichte durch Bestimmung der Leitfähigkeit braucht hier nur hingewiesen zu werden.

Schließlich lassen sich, wie bereits erwähnt, (siehe oben S. 479), Gleichgewichte aus den Messungen elektromotorischer Kräfte berechnen. Auf einige Anwendungen dieser Methode wurde bereits bei der Besprechung der betreffenden Beispiele hingewiesen.

14b) Heterogene Gleichgewichte. Die ältesten und am häufigsten verwendeten Methoden zur Ermittelung der Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen oder festen und festen Phasen, also zur Ermittelung von Erstarrungs- und Umwandlungspunkten sind die thermischen.

Sie beruhen darauf, daß die bei höherer Temperatur beständige Phase zu ihrer Entstehung aus der bei tieferer Temperatur beständigen einer Wärmezufuhr bedarf, bezw. bei ihrer Rückverwandlung Wärme abgibt. Infolgedessen erleidet die Temperaturänderung beim Erwärmen oder Abkühlen des Systems eine Verzögerung, wenn eine neue Phase auftritt (vgl. oben S. 494). Das geläufigste Beispiel ist die Bestimmung des Gefrier- oder Schmelzpunkts. Trägt man als Abszisse die Zeit, als Ordinate die Temperatur auf, so ergibt sich im Falle eines Erstarrungs- oder Umwandlungspunkts schematisch das in Figur 30 wiedergegebene Bild.

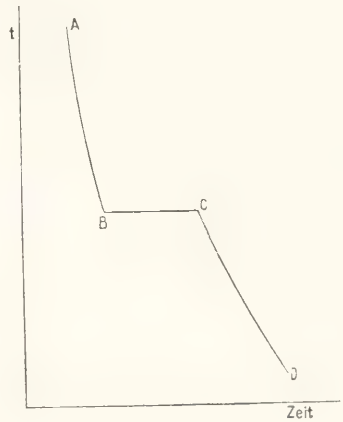


Fig. 30.

Bringt man die Substanz in ein Bad konstanter tieferer Temperatur und verfolgt die Temperatur an einem in der Substanz befindlichen Thermometer, dann beobachtet man beim Abkühlen zunächst ein stetiges Sinken der Temperatur längs AB. Ist die Erstarrungs- bezw. Umwandlungstemperatur erreicht, dann wird, wenn keine Uebersättigung eintritt, die Temperatur konstant bleiben, bis die Umwandlung oder Erstarrung vollständig ist. Dann wird die Temperatur stetig weiter sinken (CD). Beim Erwärmen würde die Kurve in umgekehrter Richtung durchlaufen. In Wirklichkeit sehen die Kurven etwas anders aus, einmal weil Uebersättigungen oder Unterkühlungen auftreten, die Gleichgewichtstemperatur also überschritten wird, und dann, weil, auch wenn die neue Phase aufgetreten ist, die Umwandlung meist nicht schnell genug erfolgt, um die Temperatur völlig konstant zu halten. Die Methode wird offenbar um so bessere Resultate liefern, je größer die Umwandlungswärme ist. In einzelnen Fällen macht sich eine Umwandlung nur durch eine kleine Unebenheit der Kurve bemerkbar.

Erfolgt die Ausscheidung oder das Verschwinden der betreffenden Phasen nicht bei konstanter Temperatur, so tritt natürlich

kein horizontales Stück, sondern nur ein Stück geringerer Neigung auf. Das ist z. B. dann der Fall, wenn sich aus einem flüssigen Gemisch einer der Bestandteile fest abscheidet (vgl. oben S. 494). Auch die Länge des horizontalen oder weniger geneigten Stückes läßt Schlüsse zu. So würde man z. B. bei der Untersuchung der Abkühlungskurven flüssiger Gemische von Lithiumnitrat und Kaliumnitrat (s. S. 493) folgendes beobachten: Bei der Abkühlung reinen geschmolzenen Lithiumnitrats tritt nur ein horizontales Stück bei 253° auf. Bei der Abkühlung einer Schmelze, deren Gehalt an Kaliumnitrat zwischen 0 und 58% liegt, beobachtet man ein Stück geringerer Neigung, dessen Beginn anzeigt, daß die Schmelzkurve A'E' des Lithiumnitrats (vgl. Fig. 11) erreicht ist und ein horizontales Stück, wo bei der eutektischen Temperatur auch Kaliumnitrat abgeschieden wird. Letzteres nimmt mit wachsendem Gehalt der Schmelze an Kaliumnitrat immer mehr zu und erreicht bei 58% seine größte Länge. Das Stück geringerer Neigung ist hier wieder verschwunden. Aus der Länge des horizontalen Stücks läßt sich die Menge des abgeschiedenen eutektischen Konglomerats bestimmen. Die Konstruktion des Schmelzdiagramms aus den Abkühlungskurven ist aus Figur 31 zu

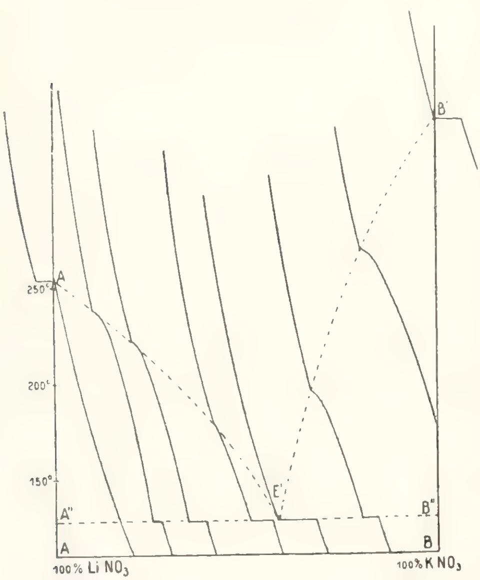


Fig. 31.

ersehen, in der die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie in Figur 11.

Häufig ist es notwendig, die Natur der festen Phasen festzustellen, z. B. zu ermitteln, ob neben der einen festen Phase schon Spuren einer zweiten sich abgeschieden haben. Das gelingt oft mit Hilfe von geätzten Schliffen. Hierauf beruht eine in neuester Zeit zu großer Entwickelung gelangte Methodik, die sogenannte Mikrographie, welche besonders auf Metalllegierungen mit großem Erfolg angewendet worden ist (vgl. den Artikel „Mikroskopische Technik"). Die Aenderungen, welche die Abkühlungskurven erleiden, wenn feste Lösungen auftreten, wurden bereits oben besprochen (vgl. S. 503 f.).

Für die Ermittelung von Umwandlungspunkten kommen noch verschiedene Methoden in Betracht, die auf der plötzlichen Aenderung aller Eigenschaften beruhen oder davon Gebrauch machen, daß bei der Umwandlungstemperatur die Löslichkeit, der Dampfdruck und auch die elektromotorische Kraft gegen einen anderen Stoff oder das Potential gegen die Lösung für beide Formen gleich sind, während der Unterschied dieser Größen für die beiden Formen sein Zeichen ändert. Zu der ersten Art von Methoden kann im Prinzip jede Eigenschaft herangezogen werden, besonders häufig stellt man mittels eines Dilatometers die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur fest. Je nach der Geschwindigkeit der Umwandlung zeigt die Kurve in der Gegend der Umwandlungstemperatur ein steileres bezw. vertikales Stück. Auch die plötzliche Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit, der Färbung usw. lassen sich benützen.

Daß die Ermittelung der Löslichkeiten der beiden Formen zu erfahren gestattet, welche der beiden bei der betreffenden Temperatur stabiler ist, wurde bereits erwähnt. Vor der Ermittelung der Dampfdrucke hat diese Methode den Vorzug, daß letztere meist außerordentlich klein und darum kaum meßbar sind. In einzelnen Fällen ist jedoch auch die Löslichkeit nicht meßbar und man ist dann gezwungen, doch auf die Dampfdrucke zurückzugreifen. Es ist nun möglich, zum mindesten die relative Größe der Dampfdrucke zweier fester Formen in einzelnen Fällen dadurch zu ermitteln, daß man ein homogenes Gleichgewicht, an welchem der betreffende Stoff beteiligt ist, in Gegenwart der festen Form mißt. Um sich das Prinzip an einem einfachen Beispiel klar zu machen, stelle man sich vor, es gäbe zwei verschiedene feste Formen des Ammoniumhydrosulfids. In Gegenwart der weniger stabilen Form würde man dann entsprechend ihrem größeren Dampfdruck für das Produkt aus den Konzentrationen oder Drucken des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs einen größeren Wert erhalten als in Gegenwart der stabileren Form (vgl. oben S. 490).

Auf einem derartigen, allerdings etwas komplizierteren Wege konnten Schenck und Heller feststellen, daß bis zu 400° herunter Graphit stabiler als Diamant und dieser stabiler als amorphe Kohle ist. Bei tieferen Temperaturen ließ sich das betreffende Gleichgewicht nicht messen (vgl. oben S. 489).

Durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette, deren Elektroden aus grauem und weißem Zinn bestanden, konnte Cohen den Umwandlungspunkt des Zinns ermitteln. Oberhalb 20° ist das weiße Zinn beständig, der Strom muß also in der Kette so fließen, daß sich graues in weißes Zinn umwandelt, daß also graues Zinn in Lösung geht, weißes niedergeschlagen wird. Unterhalb 20° findet das Umgekehrte statt.

Die Messungen der Gleichgewichte zwischen festen und gasförmigen Phasen laufen meist auf Druckmessung hinaus. Solche können auf statischen und dynamischen Wegen ausgeführt werden. Bei ersteren wird dem Dissoziationsdruck durch eine bekannte Kraft das Gleichgewicht gehalten (Manometer, Tensimeter). Bei letzteren wird entweder ein indifferentes Gas über die festen Phasen geleitet und in der austretenden Mischung der Partialdruck des bei der Dissoziation entstehenden Gases ermittelt, oder aber es wird der Partialdruck dieses Gases bestimmt, bei welchem die Reaktion einzutreten beginnt (s. oben S. 491), am besten geschieht beides, damit das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht wird, denn gerade solche Gleichgewichte stellen sich nur sehr träge ein.

Man kann aber den Dissoziationsdruck auch dadurch ermitteln, daß man ein System sucht, mit dem das zu untersuchende bezüglich des bei der Dissoziation entstehenden Gases im Gleichgewicht ist. Z. B. konnte Müller-Erzbach die Wasserdampftensionen von Salzhydraten feststellen, indem er die Hydrate und die wasserfreien Salze in geschlossenen Gefäßen über verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration stehen ließ und die Konzentration ermittelte, bei welcher weder Wasseraufnahme noch Abgabe eintrat. Die Wasserdampftension der betreffenden Schwefelsäurelösung ist dann gleich dem Dissoziationsdruck des Salzhydrats. Manchmal ist es möglich, die festen Phasen direkt mit der Flüssigkeit in Berührung zu bringen. Man kann z. B. den Dissoziationsdruck eines Salzhydrats auch bestimmen, indem man das Hydrat und das wasserfreie Salz mit wasserhaltigem Alkohol schüttelt und feststellt, bei welchem Wassergehalt des Alkohols keine Veränderung stattfindet. Auch durch Verknüpfung mit einem bekannten homogenen Gleichgewicht lassen sich Dissoziationsdrucke messen (vgl. oben S. 506).

Werden die Gleichgewichte untersucht, die sich bei hohen Drucken einstellen (Schmelz- und Umwandlungskurven), so ergeben sich besondere Schwierigkeiten, da die Substanz in eine Druckbombe eingeschlossen, also unsichtbar ist. Z. B. weiß man da nicht einmal ohne weiteres, ob man sich auf einer Schmelz- oder Umwandlungskurve befindet. Diese Schwierigkeit konnte Tammann dadurch überwinden, daß er im Innern der Bombe einen Unterbrecher anbrachte, an dessen Stillstehen oder Spielen man erkennen konnte, ob die Substanz fest oder flüssig war.

15. Anwendungen der Gleichgewichtslehre. Die Anwendungen der Gleichgewichtslehre umfassen das ganze Gebiet der Naturwissenschaften und der Technik. Denn wo chemische Vorgänge beteiligt sind, spielen auch chemische Gleichgewichte direkt oder indirekt eine Rolle. Trotzdem ist die Zahl der quantitativ durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen auf dem Gebiete der übrigen Naturwissenschaften, besonders der Biologie, noch nicht sehr groß, weil die in der Natur, besonders in den lebenden Organismen, vorliegenden Verhältnisse meist außerordentlich kompliziert und vielfach auch rein chemisch noch nicht aufgeklärt sind.

15a) Anwendungen in der Chemie. Die grundlegende Frage nach der Fähigkeit der Stoffe, miteinander Verbindungen zu bilden, geht erst einer allgemeinen Beantwortung entgegen, seit die Gleichgewichte, und zwar besonders die Schmelzkurven und die Dissoziationsdrucke, systematisch erforscht werden.

Gerade die Aufnahme der Schmelzdiagramme hat unsere Kenntnis der möglichen Verbindungen außerordentlich erweitert. Denn ganze Gruppen von Verbindungen blieben früher unbemerkt, meist jene, welche beim Schmelzen oder Lösen dissoziieren und sich nicht durch spezifische Eigenschaften auffallend von ihren Komponenten unterscheiden. Daß auch in solchen Fällen das Auftreten von Verbindungen sich in den Schmelz- bezw. Lösungserscheinungen deutlich zu erkennen gibt, haben wir oben gesehen (s. S. 495).

Drei große Gruppen von Verbindungen wurden so eigentlich erst erschlossen: Die Metallegierungen, die organischen „Molekülverbindungen“, die Hydrate und hydratähnlichen Verbindungen. Hierbei hat sich eine ungeahnte Fülle von Verbindungen ergeben. Aber auch die Kenntnis der schon

besser bekannten Verbindungsgruppen wurde wesentlich erweitert. Verbindungen wie die Jodchloride, die Oxyde der Edelmetalle u. a. m. wurden durch das Studium der Schmelz- und Dissoziationserscheinungen teils erst entdeckt, teils einwandfrei als chemische Verbindungen festgestellt.

Hierbei hat sich auch allmählich gezeigt, daß im Sinne der Gleichgewichtslehre ein Unterschied zwischen „Molekülverbindungen" und anderen Verbindungen nicht zu erkennen ist. Das gilt sowohl für die Erscheinungen beim Schmelzen als auch für das Verhalten bei Dissoziation in der Gasphase. Es bedarf kaum des Hinweises, daß diese Erkenntnis nicht verfehlen konnte, ihre Rückwirkung auf die valenz- und strukturtheoretischen Anschauungen zu äußern. Es macht sich das Bestreben geltend, den Rahmen dieser Anschauungen zu erweitern, eine immer größere Zahl von früher als Molekülverbindungen betrachteten Stoffen darin aufzunehmen (vgl. den Artikel „Valenzlehre").

Die Bedeutung der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten für die Stöchiometrie hat ihren Ausdruck in der von F. Wald aufgestellten Definition des chemischen Individuums gefunden, welche diesen Begriff ohne Benutzung der Atomhypothese nur aus den Gleichgewichtserscheinungen ableitet.

Diese Definition gründet sich auf die Tatsache, daß, während eine Lösung, gleichgültig ob fest, flüssig oder gasförmig, ihre dem Gleichgewicht entsprechende Zusammensetzung mit den Gleichgewichtsbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung der übrigen Phasen) stetig ändert, eine aus einem Stoff bestehende Phase dies nicht tut, oder daß man vielmehr umgekehrt eine solche Phase konstanter Zusammensetzung als „reinen Stoff" bezeichnet.

Ein anderes Anwendungsgebiet hat sich der Gleichgewichtslehre in der Feststellung der günstigsten bezw. allein möglichen Bedingungen für die Entstehung oder Herstellung einzelner Stoffe geboten.

Es ist klar, daß die Erkenntnis des Stabilitätsgebietes eines Stoffes, bezw. einer Form, für die Möglichkeit der Gewinnung von entscheidender Bedeutung ist (vgl. auch oben S. 488). So sind z. B. die Subhaloide des Calciums CaCl, CaF, CaJ im Gegensatz zu dem Silbersubfluorid (s. oben S. 492) nur bei hoher Temperatur beständig, während sie unterhalb der betreffenden Umwandlungstemperaturen in metallisches Calcium und das normale Haloid zerfallen. Auf Grund dieser Erkenntnis konnten Wöhler und Rodewald diese Subhaloide gewinnen, indem sie die betreffenden Haloide mit metallischem Calcium auf hohe Temperatur erhitzten und abschreckten.

Handelt es sich bei heterogenen Gleichgewichten um die Möglichkeit des Entstehens der gesuchten Stoffe, so bei homogenen Gleichgewichten um die günstigsten Bedingungen, d. h. die Bedingungen für die beste „Ausbeute". Diese Frage spielt naturgemäß besonders bei solchen Stoffen eine wichtige Rolle, welche technisch im großen gewonnen werden.

15b) Anwendungen in der Technik. Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Deaconprozeß geht z. B. hervor (s. oben S. 483), daß es bei gegebener Temperatur verhältnismäßig wenig nützt, die Sauerstoffkonzentration zu erhöhen, denn wie aus der Formel $\frac{C^2_{H_2O} \cdot C^2_{Cl_2}}{C^4_{HCl} \cdot C_{O_2}} = K$ hervorgeht, wächst die Chlorkonzentration nur mit der Wurzel aus der Sauerstoffkonzentration. Aus der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur ergibt sich, daß die Ausbeute um so günstiger ist, je tiefer die Temperatur ist. Hier wird jedoch durch die mit sinkender Temperatur abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit eine Grenze gesetzt. Die Güte des verwendeten Katalysators ist also von großer Bedeutung.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Bildung des Schwefeltrioxyds aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff, welche dem wichtigen Kontaktschwefelsäureverfahren zugrunde liegt (vgl. den Artikel „Schwefel"). Bei diesem Verfahren wird das im wesentlichen aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefeldioxyd bestehende „Röstgas" über erhitzte feste Körper, „Kontaktkörper", geleitet, welche die Eigenschaft haben, die Oxydation des Schwefeldioxyds zu beschleunigen. Das Gleichgewicht $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ wird durch Temperaturerhöhung stark nach links verschoben, denn bei der Oxydation eines Mols SO_2 werden 22000 cal. frei. Es ist daher wünschenswert, die Temperatur tief zu halten. Da aber andererseits die Geschwindigkeit nicht zu klein sein darf, weil sich sonst beim Ueberleiten über die Kontaktkörper das Gleichgewicht nicht einstellt, ist es wichtig, die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur genau zu kennen. Es ist ja offenbar für den praktischen Erfolg gleichgültig, ob das Gleichgewicht bei 99,90% oder bei 99,99% SO_2 liegt, wenn auch die Gleichgewichtskonstante in letzterem Falle etwa hundertmal so groß ist als in ersterem (vgl. die Formel für das ganz analoge Knallgasgleichgewicht S. 482). Dagegen ist es vom praktischen Standpunkt aus ein sehr großer Unterschied, ob das Gleichgewicht bei 90%

oder bei 80% SO_3 liegt, obwohl der Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten hier relativ gering ist. Das Gleichgewicht wurde von Bodenstein sehr genau untersucht. Aus den erhaltenen Daten ergibt sich nun, daß die Dissoziation des Schwefeltrioxyds unter den technisch üblichen Konzentrationsbedingungen erst gegen 500° Beträge erreicht, die praktisch in Betracht kommen. Oberhalb 500° aber kommt man bald aus dem praktisch brauchbaren Gebiet der Gleichgewichtslagen heraus, wie folgende Berechnung (nach Haber) zeigt, welcher ein Röstgas von 70% SO_2, 10,4% O_2, 82,6% N_2 zugrunde gelegt ist.

Temperaturen	Maximale Ausbeute
434	99%
550	85%
645	60%

Der einzige Kontaktkörper nun, welcher gestattet, bei Temperaturen unter 500° zu arbeiten, ist das Platin, bezw. mit fein verteiltem Platin bedeckte Körper. Es sind zwar sehr viele Stoffe bekannt, welche die Oxydation des Schwefeldioxyds stark beschleunigen, sie können aber mit dem Platin nicht konkurrieren, weil sie eben dazu zwingen, bei höheren Temperaturen und daher mit schlechteren Ausbeuten zu arbeiten.

Weit ungünstiger liegt das Gleichgewicht $3H_2+N_2 \rightleftarrows 2NH_3$. Einerseits ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der bekannten Reaktionsträgheit des Stickstoffs außerordentlich klein, andererseits liegt das Gleichgewicht selbst bei mäßig hohen Temperaturen schon sehr weit nach links. So entspricht nach Haber dem Gleichgewicht bei 700° und Atmosphärendruck in einem Gemisch von einem Volumen Stickstoff und drei Volumina Wasserstoff ein Ammoniakgehalt von 0,022%. Es wird aber das Gleichgewicht entsprechend den Molekülzahlen durch Erhöhung des Druckes nach rechts verschoben. Haber vermochte infolgedessen, nachdem er einen Katalysator gefunden hatte, in dessen Anwesenheit die Einstellung des Gleichgewichts selbst bei 550° noch rasch erfolgt (metallisches Uran) durch Arbeiten unter einem Druck von 200 Atmosphären zu einem technisch brauchbaren Verfahren der Ammoniakgewinnung zu gelangen. Da aber selbst unter diesen Umständen das Gleichgewicht noch bei relativ geringen Ammoniakkonzentrationen liegt, wird so verfahren, daß man das gebildete Ammoniak fortwährend aus dem System entfernt (durch Verflüssigung oder durch chemische Absorption).

Handelt es sich bei der Gewinnung dieser in exothermen Reaktionen sich bildenden Stoffe darum, bei möglichst tiefen Temperaturen arbeiten zu können, so bei der Gewinnung endothermer Verbindungen um die Erreichung möglichst hoher Temperaturen. Es ist bekanntlich eines der wichtigsten Probleme der Weltwirtschaft, die als Düngemittel unentbehrlichen Nitrate künstlich zu gewinnen (vgl. den Artikel „Stickstoffverwertung"). Nun erreicht aber, wie wir gesehen haben (s. S. 481) das Gleichgewicht $O_2+N_2 \rightleftarrows 2NO$ erst bei hohen Temperaturen beträchtliche Stickoxydkonzentrationen. Es besteht also die Aufgabe darin, das Gleichgewicht bei möglichst hoher Temperatur sich einstellen zu lassen und die Gasmischung rasch abzukühlen, damit das gebildete Stickoxyd nicht Zeit findet, sich wieder zu zersetzen (vgl. oben S. 510). Das Stickoxyd läßt sich bekanntlich bereits bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Stickstoffdioxyd oxydieren, und dieses bildet beim Einleiten in Alkalilösungen (Kalkmilch) Nitrit und Nitrat (vgl. den Artikel „Stickstoffverwertung").

Die Anwendung der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten spielt in der Metallurgie eine große Rolle (vgl. die Artikel „Metalle" und „Legierungen").

15c) Anwendungen in der Mineralogie und Geologie. Hier hat die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten ein großartiges Anwendungsgebiet gefunden, und es liegt schon eine ganze Anzahl erfolgreicher Untersuchungen vor. Es handelt sich hauptsächlich darum, die Entstehungsbedingungen der einzelnen Minerale und Gesteine klarzulegen. Es kommen dabei meist komplizierte Systeme höherer Ordnung in Betracht, deren Besprechung den Rahmen dieses Artikels überschreiten würde. Die großartigen Untersuchungen, durch welche van't Hoff und seine Mitarbeiter die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen aufklärten, seien deshalb nur erwähnt. Es handelte sich darum, festzustellen, was geschieht, wenn eine Lösung von der Zusammensetzung des Meerwassers langsam verdunstet und, wie bei geologischen Zeiträumen zu erwarten, keine Uebersättigungen stattfinden. Da die Löslichkeiten der einzelnen Salze nicht voneinander unabhängig sind, und da Verbindungen, Doppelsalze und Hydrate möglich sind, ist die Mannigfaltigkeit sehr groß.

Als relativ einfaches Beispiel sei das System Calciumsulfat-Wasser betrachtet, welches im Verlauf dieser Untersuchungen seine Aufklärung fand. Zunächst hat sich ergeben, daß das wasserfreie Calciumsulfat in zwei verschiedenen festen Formen auftreten kann, dem gewöhnlichen, natürlich vorkom-

menden, schwerlöslichen und dem in der Natur nicht vorkommenden, leichtlöslichen Anhydrit. Ferner bildet das Calciumsulfat zwei Hydrate, Gips $CaSO_4 . 2H_2O$ und „Halbhydrat" $(CaSO_4)_2 . H_2O$. Dem Gleichgewicht zwischen Halbhydrat und Anhydrit kommt innerhalb des ganzen untersuchten Gebiets ein größerer Dissoziationsdruck zu, als dem Gleichgewicht zwischen Gips und Anhydrit. Das Halbhydrat ist also ganz so wie das Natriumsulfatheptahydrat (s. oben S. 498) instabil, es muß früher oder später in Gips und Anhydrit zerfallen und kann sich nie aus diesen bilden, dementsprechend fand auch van't Hoff, daß sich an den Berührungsstellen der Gips- und Anhydritschichten in der Natur kein Halbhydrat findet. Ferner ist der schwerlösliche Anhydrit natürlich stabiler als der leichtlösliche (s. S. 487), und dementsprechend ist der Dissoziationsdruck der Hydrate in Gegenwart des schwer löslichen Anhydrits größer als in Gegenwart des leichtlöslichen Anhydrits (denn der stabileren schwerer löslichen Form entspricht nach S. 487 auch der kleinere Dampfdruck und da, nach S. 490, das Produkt aus diesem und dem Dissoziationsdruck konstant ist, ein größerer Wert des letzteren). Die Abspaltung des Wassers aus dem Halbhydrat erfolgt aber so träge, daß man das Gleichgewicht $2CaSO_4 . 2H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2 . H_2O + 3H_2O$ bequem untersuchen konnte. Die Wasserdampftension erreicht bei 101,5° Atmosphärendruck. Hier liegt also der „Siedepunkt" des Gipses. In einem geschlossenen Rohr findet bei 107° und 900 mm die Umwandlung $2CaSO_4 . 2H_2O = (CaSO_4)_2 . H_2O + 3H_2O$ (flüssig) statt. Hier schmilzt also Gips zu einem Brei von Halbhydrat und Wasser bezw. Lösung, so wie bei 32,4° Glaubersalz zu einem Brei von Na_2SO_4 und Lösung schmilzt (s. oben S. 498). Findet keine Verzögerung oder Uebersättigung statt, dann geht bereits bei 63,5° und 175 mm die Umwandlung des Gipses in natürlichen Anhydrit und flüssiges Wasser vor sich. Die Umwandlung in leichtlöslichen Anhydrit findet dem oben Gesagten entsprechend erst bei höherer Temperatur, nämlich bei 93° statt. Die Tatsache, daß das instabile Halbhydrat so viel träger zerfällt, als der stabilere Gips, ist ein schönes Beispiel für den Unterschied zwischen „Beständigkeit" und „Haltbarkeit" (s. oben S. 478). Die Umwandlung des Halbhydrats in leichtlöslichen Anhydrit erfolgt bei 36°, in bezug auf gewöhnlichen Anhydrit ist das Halbhydrat so unbeständig, daß der Umwandlungspunkt, der bei sehr tiefer Temperatur liegen würde, sich nicht erreichen ließ.

Es ist an sich schon bemerkenswert, daß die Bildung von Anhydrit aus Gips bereits bei so niedrigen Temperaturen freiwillig stattfindet, aber van't Hoff konnte zeigen, daß dieser Vorgang unter gewissen Bedingungen bei noch wesentlich tieferen Temperaturen möglich ist. Da der Zerfall von Gips in Anhydrit und Lösung dann erfolgt, wenn der Dissoziationsdruck gleich dem Dampfdruck der Lösung ist (s. oben S. 499), so folgt, daß, wenn man diesen durch Zusatz von Fremdstoffen erniedrigt, die Umwandlungstemperatur herabgedrückt werden muß, weil nun der Dissoziationsdruck bereits bei einer niedrigeren Temperatur den Dampfdruck der Lösung erreichen wird. Aus denselben Ueberlegungen ergibt sich ja die Gefrierpunktserniedrigung (vgl. den Artikel „Lösungen"). Die Bildung des Anhydrits aus Gips wird also in Salzlösungen bereits bei tieferen Temperaturen erfolgen. Dasselbe gilt natürlich für die Umwandlung von Gips in Halbhydrat oder von letzterem in Anhydrit. Es ergab sich, daß in einer gesättigten Lösung von Chlornatrium die Anhydritbildung bereits bei 36° erfolgt. In einer gesättigten Lösung eines noch leichter löslichen Salzes läge die Umwandlungstemperatur noch tiefer, in einer gesättigten Lösung von Magnesiumchlorid, welches sehr leicht löslich ist, sogar unter 0°. Es wird sich also beim Eindunsten einer Lösung, aus welcher sich Gips absetzt, z. B. des Meerwassers, schon bei gewöhnlicher Temperatur Anhydrit bilden.

Auch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen wurde mit Erfolg auf mineralogische Probleme angewendet. So konnte z. B. Day die in dem System Calciumoxyd-Kieselsäure auftretenden Verbindungen und die bei tieferer Temperatur erfolgenden Umwandlungen derselben klarstellen.

Die Entstehungsbedingungen des Feldspats aus wasserhaltigen (granitischen) Magmen hat Baur aufgeklärt, indem er die in dem System Kieselsäure, Wasser, Alkalialuminat auftretenden Gleichgewichte bei hohen Drucken und Temperaturen studierte.

15d) Anwendungen in der Physiologie. Infolge der auf diesem Gebiet bestehenden besonderen Schwierigkeiten, welche oben bereits angedeutet wurden, ist es zwar hier häufig möglich gewesen, allgemeine Ueberlegungen anzustellen, die Zahl der quantitativ untersuchten Gleichgewichte ist aber, wenn man von elektrolytischen Gleichgewichten absieht, noch gering. Doch darf man wohl hier der Anwendung der Gleichgewichtslehre eine große Zukunft prophezeien.

Als Beispiel eines quantitativ untersuchten Gleichgewichtes, welches ganz besonderes Interesse beansprucht, sei die Aufnahme des

Sauerstoffs durch das Hämoglobin erwähnt. Hüfner hatte bereits vor einiger Zeit die Ansicht vertreten, daß hier ein Gleichgewicht

$$\text{Hämoglobin} + O_2 \rightleftarrows \text{Oxyhämoglobin}$$

besteht. Doch ergaben sich auffallende Abweichungen von den durch das Massenwirkungsgesetz geforderten Beziehungen.

Diese Abweichungen wurden durch Barcroft und Hill aufgeklärt, die feststellten, daß das Massenwirkungsgesetz in vollständig salzfreien Hämoglobinlösungen exakt erfüllt ist, nicht aber in Lösungen, welche noch Elektrolyte enthalten. Die Beziehung $\frac{C_{Hglb.} \cdot C_{O_2}}{C_{Oxyh.}} = K$ nimmt bei konstantem Sauerstoffdruck die Form an $\frac{C_{Hglb.}}{C_{Oxyh.}} = K$. Barcroft konnte auch durch Anwendung der Gleichung der Reaktionsisochore (s. oben S. 477) die Wärmetönung der Hämoglobinoxydation berechnen, es ergab sich der Wert 28000 cal. pro Mol Hämoglobin.

Manchmal ermöglicht die Anwendung der Gleichgewichtslehre prinzipielle Ueberlegungen von großer Tragweite selbst in Fällen, wo die eigentlichen Gleichgewichte der Messung zunächst nicht zugänglich sind. Ein Beispiel hierfür ist die Entwicklung der Ansichten über die Wirkung der Katalysatoren, Enzyme und Fermente (vgl. die Artikel „Chemische Kinetik", „Katalyse" und „Enzyme").

Die Erkenntnis, daß ein in relativ geringer Menge anwesender Stoff durch seine bloße Anwesenheit keine wesentliche Verschiebung des Gleichgewichts hervorbringen kann, weil zu einer Gleichgewichtsverschiebung Arbeit erforderlich ist, führte Ostwald zu der folgenschweren Auffassung, daß die Katalysatoren nur die Geschwindigkeit von Vorgängen verändern, welche auch in Abwesenheit dieser Katalysatoren bis zu demselben Betrage verlaufen müßten. Daraus folgte, daß ein Katalysator, der eine Reaktion beschleunigt, auch deren Gegenreaktion im selben Maße beschleunigen muß.

Nun war es bekannt, daß in den Organismen der Tiere und Pflanzen Enzyme eine große Rolle spielen und die für den Stoffwechsel wichtigsten Reaktionen an ihre Anwesenheit gebunden sind. Aus dem Obigen ergibt sich nun, daß ein Enzym, welches die Spaltung einer Verbindung „hervorruft", d. h. eben beschleunigt, auch die Synthese dieser Verbindung beschleunigen muß und umgekehrt. Dieser Schluß konnte in einer Reihe von Fällen bestätigt werden, so von Hill für die Spaltung der Maltose durch Maltase, von Kastle und Loevenhart für die Spaltung der Fette durch Lipase.

Weiter ergab sich der Schluß, daß die Bildung und Spaltung der einzelnen Stoffe auch im Organismus nur unter Umständen erfolgen kann, welche den Gleichgewichtsbedingungen nicht widersprechen. Liegt also das Gleichgewicht nicht sehr weit nach einer Seite, und das ist gerade bei den für den Organismus wichtigen Gleichgewichten selten der Fall, da es sich ja gerade um organische Reaktionen von geringer Affinität handelt, so kann die Anreicherung eines der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe im Organismus nur dadurch erfolgen, daß die gebildeten Mengen desselben stets auf irgendeine Weise aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Es bedarf kaum des Hinweises, daß sich hier auch vielleicht ein Schlüssel für die automatische Regulierung des Stoffwechsels finden läßt.

Literatur. *Für das ganze Gebiet:* ***W. Nernst,*** *Lehrbuch der theoretischen Chemie. Stuttgart 1909.* — ***W. Ostwald,*** *Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II, 2. Leipzig 1911.* — ***J. H. van't Hoff,*** *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I. Braunschweig 1901.* — ***Van't Hoff-Cohen,*** *Studien zur chemischen Dynamik. Leipzig 1896.* — *Gasgleichgewichte:* ***F. Haber,*** *Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München 1905.* — *Heterogene Gleichgewichte:* ***B. Roozeboom,*** *Die heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1901 bis 1911.* — ***A. Findlay,*** *Einführung in die Phasenlehre, 1907.* — ***G. Tammann,*** *Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.* — *Anwendungen:* ***F. Haber*** *s. o.* — ***C. Dölter,*** *Physikalisch-chemische Mineralogie. Leipzig 1905.* — ***R. Marc,*** *Vorlesungen über die Gleichgewichtslehre und ihre Anwendungen auf Mineralogie und Geologie. Jena 1911.* — ***R. Höber,*** *Physikalische Chemie der Zelle. Leipzig 1911.* — ***J. Loeb,*** *Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen. Leipzig 1906.* — ***E. Baur,*** *Chemische Kosmographie. München 1903.*

H. von Halban.

Chemische Kinetik.

1. Begriff. 2. Einteilung. 3. Kinetik isothermer Reaktionen im homogenen System. 4. Die Gesetze der homogenen adiabatischen Reaktionskinetik. 5. Reaktionskinetik heterogener Systeme.

1. Begriff. Die chemische Kinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf der chemischen Vorgänge. Die formale Kinetik befaßt sich mit der allgemeinen Form der Gesetze dieses Verlaufs. Die spezielle Kinetik gibt an, in welcher Weise die spezielle Form der Gesetze und die Größe der darin auftretenden

Konstanten abhängt von der chemischen Natur gegebener chemischer Stoffe. Aus der chemischen Kinetik pflegt man alle die Vorgänge auszuscheiden, die nicht bloß von der chemischen Natur der verwendeten Stoffe, ihrer Temperatur und Konzentration abhängen, sondern noch durch Licht, elektrische Einflüsse oder mechanische Erschütterungen in ihrem zeitlichen Verlauf beeinflußt sind. Sie bilden die photochemische, elektrochemische usw. Kinetik.

Den Grundbegriff der chemischen Kinetik, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, definiert man als die in der Zeiteinheit erfolgende Konzentrationsänderung des reaktionsfähigen Stoffs. Dabei wird die Konzentration eines Stoffs definiert als die Masse des Stoffs, die in der Raumeinheit enthalten ist: $c=m/v$. Meist mißt man die Masse in Molen, das Volum in Litern, also die Konzentration in Mol im l. Man denkt sich das Verschwinden eines Stoffs bei einer chemischen Reaktion stets so, daß nichts dabei sprungweise geschieht. Solange also überhaupt der chemische Vorgang sich abspielt, wandelt sich auch noch Stoff um, also auch in einem sehr kleinen Zeitteilchen. Da man nicht weiß, ob bei langsamen Reaktionen die zur Umwandlung eines einzelnen Moleküls erforderliche Zeit von gleicher Größenordnung ist, wie die Zeit, die verstreicht, von da ab, wo ein Molekül sich eben umgewandelt hat, bis dahin, wo das zeitlich darauf folgende sich umgewandelt hat, so darf man das Zeitteilchen, das zur Definition der Reaktionsgeschwindigkeit dienen soll, nicht so klein nehmen, daß in dem betrachteten Reaktionsraum nur einige wenige Moleküle sich umwandeln, sondern es müssen in dem betrachteten Zeitteilchen und in dem betrachteten Volumen unter allen Umständen doch noch sehr viele Moleküle reagieren. Mit der Beseitigung der Molekulartheorie der Materie fiele diese Beschränkung, doch kommt diese Möglichkeit zur Zeit nicht in Betracht. Solange die eben genannte Bedingung erfüllt ist, sieht man den Verlauf einer chemischen Reaktion als stetig an. Damit es möglich sei, für die Konzentration eines Stoffs in einem gegebenen Zeitteilchen einen ausreichend bestimmten Wert anzugeben, darf die Konzentrationsänderung in eben diesem Zeitteilchen nur so klein sein, daß es so gut wie auf das gleiche hinauskommt, ob man die am Anfang oder am Ende des Zeitteilchens herrschende Konzentration angibt. Dann heißt die Konzentrationsänderung im Verhältnis zur Konzentration unendlich klein und man sagt jetzt: Chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Zeitelement dt, worin die Konzentrationsänderung dc beträgt, ist definiert als $\frac{dc}{dt}$. Dabei kann dc auch negativ sein, d. h. es kann auch die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentrationsabnahme eines Ausgangsstoffs anstatt durch die Konzentrationszunahme eines Produkts definiert werden. Im allgemeinen hat die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Reaktion zu verschiedenen Zeiten verschiedene Werte. Diese hängen von folgenden Veränderlichen ab: a) Chemische Natur der reagierenden Stoffe. b) Konzentration dieser Stoffe. c) Temperatur der reagierenden Stoffe. Wenn die Stoffe im Reaktionsraum so verteilt sind, daß Diffusionsgefälle bestehen oder im Lauf der Reaktion sich ausbilden, dann hängt die chemische Reaktionsgeschwindigkeit noch ab von Diffusionsgeschwindigkeiten und von Konvektion, Strömungen im Reaktionsraum. Reagieren die Stoffe in einem Lösungsmittel, dessen Teilnahme an der Reaktion nicht angenommen wird — man nennt es dann ein indifferentes Lösungsmittel — so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit noch von Eigenschaften des indifferenten Lösungsmittels ab. Daß die bloße Gegenwart eines chemisch vollkommen indifferenten Stoffs im homogenen System an einer Reaktionsgeschwindigkeit etwas ändern könnte, ist in keinem Fall erwiesen, schon deswegen auch gut zu verstehen, weil kein Stoff chemisch ideal indifferent ist. Im heterogenen System sind die Oberflächenkräfte als besonders einflußreich zu nennen gegenüber der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit (siehe den Artikel „Katalyse").

2. Einteilung. I. Reaktionskinetik im homogenen System. Hier sind Diffusions- und Konvektionsvorgänge ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die Oberflächenschichten beteiligen sich nicht merklich am Vorgang. a) Isotherme Reaktionskinetik. Die Temperatur ist zwar beliebig, muß aber während des Vorgangs konstant bleiben. α) Einfluß der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur. Gleichung der Geschwindigkeitsisotherme = kinetisches Massenwirkungsgesetz. β) Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit, ermittelt an isothermem Verlauf bei verschiedenen Temperaturen. Temperaturkoeffizient der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichung der Geschwindigkeitsisochore. b) Adiabatische Reaktionskinetik. Dem System wird von außen weder Wärme entzogen, noch zugeführt. Die ganze Reaktionswärme bleibt im System und dient zu seiner Temperaturänderung. II. Reaktionskinetik im heterogenen System. Diffusion ist von Einfluß, eventuell beteiligen sich Oberflächenreaktionen.

3. Kinetik isothermer Reaktionen im homogenen System. Die Gesetze dieser Vorgänge stellen den Einfluß der Konzentrationen der reagierenden Stoffe auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit dar und drängen den Einfluß der chemischen Natur der Stoffe und den ihrer Temperatur in eine „Konstante“ zusammen. Will man den Einfluß der Konzentration bei konstanter Temperatur untersuchen, so hat man in einem gegebenen Fall nur die Konzentrationen der reagierenden Stoffe zu gemessenen Zeitpunkten festzustellen. Dann kann man sie gegen die Zeit in ein Koordinatensystem eintragen und so eine Anschauung gewinnen. Die Konzentration eines reagierenden Stoffs kann man nicht immer bestimmen, ohne durch die Bestimmung selbst den Verlauf der Reaktion zu verändern, was aber zu vermeiden ist. Es ist dies auch fast allgemein möglich, indem man optische Methoden zur Konzentrationsbestimmung benützt, also die Refraktion, Absorption oder Drehung des Lichts. Verläuft die unbeeinflußte Reaktion unter gleichzeitiger Druckänderung, so läßt sich diese oftmals messend verfolgen. Daraus kann man dann die Konzentrationsänderungen berechnen, ein Weg, der vor allem bei Gasreaktionen von Bodenstein benützt worden ist und wofür dieser Forscher Methoden ausgearbeitet hat. Oder man kann aus Aenderungen des Volums oder der Dichte Schlüsse auf den Fortschritt einer Reaktion ziehen. Chemische Methoden sind nur dann zu brauchen, wenn bei Probenahme und Analyse keine Veränderung der Konzentration hervorgebracht wird. Das ist nur so lange der Fall, als der zu messende chemische Vorgang sich ausreichend langsam abspielt. Dann kann man entweder sehr rasch die Analyse durchführen, so daß währenddessen keine merkliche Konzentrationsänderung mehr eintritt, oder man kann durch irgend ein Mittel die Reaktion in so kurzer Zeit praktisch zum Stillstand bringen — „lähmen“ —, daß bis dahin keine merkliche Konzentrationsänderung stattfindet. Solche Mittel sind manchmal geeignete Zusätze, öfter aber sehr rasche und starke Abkühlung des Reaktionsgutes. Die Methoden der Messung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit sind von Fall zu Fall meist sehr verschieden und fast immer erst neu zu prüfen auf ihre Zuverlässigkeit bei der unternommenen Untersuchung.

Versteht man unter dem Symbol:

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots \leftrightarrows n_1'A_1' + n_2'A_2' + \ldots \quad 1)$$

allgemein die chemische Gleichung für eine Reaktion, bei der die $n_1 \ldots, n_1' \ldots$ die Molekularkoeffizienten der reagierenden Stoffe $A_1 \ldots, A_1' \ldots$ bedeuten, so spricht man von einer umkehrbaren Reaktion, wenn durch einen geeigneten Ueberschuß der Stoffe auf der linken Seite bewirkt werden kann, daß die Reaktion merklich im Sinne nach rechts verläuft, und andererseits durch einen Ueberschuß an Stoffen der rechten Seite bewirkt werden kann, daß die Reaktion umgekehrt von rechts nach links merklich verläuft. Ist aber ein merklicher Verlauf nur nach einer Seite zu bemerken, so spricht man von einer nichtumkehrbaren Reaktion. Umkehrbare Reaktionen kennzeichnet man durch Zwischensetzen des Zeichens $\leftrightarrows$ statt des Gleichheitszeichens und nichtumkehrbare durch einen Pfeil, der im Sinne der beobachteten Reaktionsrichtung steht. Prinzipiell gibt es keine in Strenge nichtumkehrbaren Reaktionen (siehe den Artikel „Chemisches Gleichgewicht“).

Die Aenderung der Konzentrationen wird bei jedem Vorgang schließlich immer kleiner und sinkt am Ende unter nachweisbare Beträge. Läßt sich an den nunmehr vorhandenen Konzentrationen auch nach noch so langer Zeit gar keine Veränderung mehr nachweisen, so kann man vermuten, daß im System Gleichgewicht zwischen den chemischen Kräften eingetreten ist. Doch ist das erst dann sicher, wenn man den gleichen Endzustand in dem System auch von der anderen Seite der chemischen Gleichung aus erreicht hat, oder sich anderer thermodynamischer Kriterien zum Nachweis des Gleichgewichts bedienen konnte. Das erstere ist nur bei umkehrbaren Reaktionen möglich. Im echten Gleichgewichtszustand herrscht in einem chemischen System nach unseren Vorstellungen nicht Ruhe, sondern das Gleichgewicht ist dynamischer Natur. Man denkt sich dies so, daß fortwährend die Stoffe der linken Reaktionsseite sich umwandeln in die der rechten Seite und daß gleichzeitig das Umgekehrte stattfindet. Dieses Zusammenwirken von Reaktion und Gegenreaktion soll bei allen Reaktionen, umkehrbaren wie nicht umkehrbaren, vorhanden sein. Beim Gleichgewicht soll jeweils soviel, als die Reaktion in einem Zeitteilchen im einen Sinn umgewandelt hat, im selben Zeitteilchen von der Gegenreaktion zurückverwandelt werden. Im Gleichgewicht hat man also einen stationären Zustand zu erblicken, der durch die beiden reziproken Reaktionen, die man auch die partiellen nennt, herbeigeführt und erhalten wird.

In der chemischen Kinetik legt man der obigen Gleichung einen spezielleren Sinn bei als sonst. Man will mit ihr ausdrücken, daß der angeschriebene Vorgang allein stattfindet, ohne daß etwa Zwischenreaktionen vorhanden sind. Die Gleichung stellt also,

nicht wie sonst, eine bloße stöchiometrische Bilanz dar, sondern weit mehr als das.

Die Thermodynamik erlaubt, für den Spezialfall des Gleichgewichts abzuleiten, welche Beziehung zwischen den Konzentrationen der reagierenden Stoffe erfüllt sein muß, wenn Gleichgewicht herrschen soll, doch nur, so lange man die Zustandsgleichung der Stoffe kennt. Das aber ist praktisch nur bei verdünnten Lösungen und idealen Gasen ausreichend der Fall. Ueber die Geschwindigkeit, womit das Gleichgewicht erreicht wird, sagt sie nichts aus.

Die kinetische Gastheorie dagegen führt auf ein ziemlich einfaches Gesetz für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, sofern man sich auf ideale Gase beschränkt und eine kleine Anzahl einfacher Annahmen macht. Dieses Gesetz, das kinetische Massenwirkungsgesetz (Guldberg und Waage 1867) hat sich jedoch in weit größerem Bereich als gültig erwiesen, als es die Ableitung erwarten ließ. Es gilt nämlich auch für Reaktionen in verdünnten Lösungen, ja angenähert auch für Reaktionen in manchen flüssigen Gemischen, ohne Lösungsmittel, doch ist das letztere eine Ausnahme.

Für die oben angeschriebene Gleichung 1) nimmt das kinetische Massenwirkungsgesetz (kinetisch genannt zum Unterschied vom thermodynamischen Massenwirkungsgesetz, das sich aus der Thermodynamik für chemische Gleichgewichte ergibt) die Form an:

$$\frac{dc}{dt} = k \,.\, (A_1)^{n_1} \,.\, (A_2)^{n_2} \ldots - k' \,.\, (A'_1)^{n'_1} \,.\, (A'_2)^{n'_2} \ldots \quad 2)$$

Darin bedeuten die Symbole $(A_1)\ldots$, $(A'_1)\ldots$ die Konzentrationen der Stoffe $A_1\ldots$, $A'_1\ldots$, die beiden Größen k und k' nennt man die Geschwindigkeitskonstanten oder Geschwindigkeitskoeffizienten oder spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten. k und k' hängen nur noch von der Natur der reagierenden Stoffe und von ihrer Temperatur ab, nicht aber von ihrer Konzentration. Bei Reaktionen in Lösungen hängen sie noch vom Lösungsmittel ab.

Dieses kinetische Massenwirkungsgesetz hat sich für Reaktionen in verdünnten Systemen, also in Gasen oder verdünnten Lösungen, allgemein gültig erwiesen. Schien es mit der Erfahrung in einem Fall nicht übereinzustimmen, so wurde einfach angenommen, daß zur Berechnung eine physikalisch unzutreffende, chemische Gleichung gedient habe, daß also z. B. Gleichung 1) nicht direkt sich abspiele, sondern daß Zwischenvorgänge stattfänden, deren jeder in einer gesonderten Gleichung von der Form 2) anzusetzen sei. Da jede solche Formel schon zwei Konstante enthält, deren Zahlwert im allgemeinen erst aus dem betreffenden chemischen Vorgang ermittelt wird und daher noch nicht mit Hilfe anderer Gesetze kontrolliert oder gar vorausberechnet werden kann (in manchen Fällen scheint das doch schon jetzt möglich zu sein), so ist klar, daß man schon mit der Annahme zweier gleichzeitig verlaufender Reaktionen im allgemeinen auskommen wird, um einen experimentell gefundenen Reaktionsverlauf formal darzustellen. Denn mit 4 willkürlichen Konstanten läßt sich schon eine gute Anpassung erzielen. Man muß also exakt sagen: Das Massenwirkungsgesetz gilt für einige Vorgänge sicher und wird für die übrigen als gültig angenommen, weil sich durch diese Annahme alles am einfachsten gestaltet und sich nie ein unlösbarer Widerspruch ergeben hat. Seine Tragweite ist außerordentlich groß.

Da auch für das allererste Anfangsstadium der chemischen Vorgänge das gleiche Gesetz sich als gültig erwiesen hat, so läßt sich aus der Molekulartheorie ein Schluß auf die Natur der beiden k ziehen. Betrachtet man ein chemisches System zu dem Zeitpunkt, wo noch so gut wie keine Reaktionsprodukte darin vorhanden sind, wo also praktisch nur die Ausgangsstoffe zugegen sind, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit von den winzigen Mengen der Reaktionsprodukte nicht beeinflußt werden können, weil diese nicht kontinuierlich im Reaktionsraum verteilt sind, sondern als einzelne Moleküle, deren Wirkungsradius äußerst klein ist. Daher wird dc/dt unabhängig sein müssen von der Natur der Reaktionsprodukte (im Anfang der Reaktion) und weil man ganz im Anfang der Reaktion, wo die Konzentrationen aller Reaktionsprodukte noch äußerst klein sind, den ganzen Ausdruck für die Gegenreaktion vernachlässigen kann, so muß also der Ausdruck für die Reaktion von den Eigenschaften der Reaktionsprodukte unabhängig sein. Daher läßt sich k nur als eine Funktion der Natur und der Temperatur der Ausgangsstoffe auffassen, die von den Eigenschaften der Reaktionsprodukte gänzlich frei ist. k' hängt dementsprechend nur ab von den Eigenschaften und der Temperatur der Reaktionsprodukte. Das läßt sich schreiben:

$$k = f_1(A_1, A_2 \ldots, T) \text{ und } k' = f_2(A'_1, A'_2 \ldots, T) \quad 3)$$

Für das Gleichgewicht geht 2) über in:

$$\frac{(A_1)^{n_1} \,.\, (A_2)^{n_2} \ldots}{(A'_1)^{n'_1} \,.\, (A'_2)^{n'_2} \ldots} = \frac{k'}{k} = K \qquad 4)$$

Gleichgewichtskonstante.

Durch Bestimmungen des Gleichgewichts kann also die Willkür bei der Ermittelung der Konstanten eingeschränkt werden. Das Gleichgewicht in Lösungen ist im allgemeinen beeinflußt durch das Lösungsmittel.

Man spricht von **Nebenreaktionen**, wenn einer oder mehrere von den Ausgangsstoffen an mehreren Reaktionen zugleich teilnehmen. Mißt man dann die Abnahme der Konzentration eines solchen mehrfach beteiligten Stoffs und damit die Reaktionsgeschwindigkeit, so addieren sich einfach die rechten Seiten von Gleichungen der Form 2).

Man spricht von **Folgereaktionen**, wenn die Produkte einer Reaktion sogleich einer weiteren Reaktion als Ausgangsstoffe dienen, von **Zwischenreaktionen**, wenn zwischen zwei Reaktionen mehrere Folgereaktionen eingeschaltet sind. Mathematisch sind Folgereaktionen durch ein System simultaner Differentialgleichungen dargestellt, d. h. durch so viele gleichzeitig geltende Ausdrücke der Form 2), als man Reaktionen (**Reaktion** und **Gegenreaktion** als eine gezählt) unterscheidet.

Man spricht von **katalytischen Reaktionen**, wenn im System Stoffe vorhanden sind, die das Gleichgewicht nicht merklich verschieben, also in die Bruttogleichung (gewöhnlicher Sinn einer chemischen Gleichung) nicht eingehen, daher auch keine merkliche Veränderung erfahren in chemischer Hinsicht, doch aber die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, sie verkleinern oder vergrößern. Solche Stoffe nennt man **Katalysatoren**, ihre Wirkung heißt **katalytisch** oder **Katalyse** und **positiv**, wenn eine Beschleunigung, **negativ**, wenn eine Verzögerung der Reaktion durch den Katalysator bewirkt wird (vgl. auch den Artikel „**Katalyse**“). Daß es Stoffe gibt, die das Gleichgewicht in aller Strenge überhaupt nicht verschieben und doch die Geschwindigkeit beeinflussen, ist nicht wahrscheinlich. Doch liegt die wahrscheinliche Verschiebung der Gleichgewichte durch Katalysatoren wohl eine Größenordnung tiefer als die Verschiebungen, die man zu messen pflegt.

Meist ist die katalytische Wirkung angenähert dem Gehalt an Katalysator proportional. Deshalb setzt man sie mathematisch so in Rechnung, daß zu der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante **additiv** ein Glied hinzugefügt wird, das aus einer Proportionalitätskonstante besteht, multipliziert mit der Konzentration des Katalysators. Das Glied kann positiv sein — positive Katalyse — oder negativ — negative Katalyse. Dieser Ansatz ist jedoch nur formal, denn der Begriff Katalyse ist rein formaler Natur und sagt außer der genannten Beziehung zum Gleichgewicht nichts aus über die physikalische Bedeutung der Erscheinungen.

Ein besonders wichtiger Fall von Katalyse ist die durch sogenannte **Gruppenkatalysatoren** bewirkte. Dies sind Stoffe, die ganze Gruppen von Reaktionen der verschiedensten Stoffe beeinflussen. Wasserstoffion beschleunigt die Zuckerinversion, die Hydrolyse der Ester und viele andere Reaktionen. Die Beschleunigung ist in erster Annäherung der Konzentration an Wasserstoffionen proportional, doch gilt dies nur ungenau und daneben findet noch durch die Gegenwart von Neutralsalzen der angewandten Säure eine Steigerung der Wasserstoffionenwirkung statt. Aehnlich wie das Wasserstoffion wirken oft die OH-Ionen. Zur Erklärung der Wirkung der Wasserstoffionen hat **Goldschmidt** eine Anlagerung des Ions an eines der reagierenden Moleküle angenommen und ferner, daß das neu entstandene Ion zu einer rascheren Reaktion führt, als man sie sonst beobachtet ohne Katalysator. Das Wasserstoffion wird dann im Verlauf der Reaktion wieder abgespalten und kehrt so in den Prozeß zurück. Die Vorstellung konnte an mehreren Fällen experimentell geprüft werden und der rechnerische Ansatz stand mit der Erfahrung befriedigend im Einklang.

Man spricht von **gekoppelten Reaktionen**, wenn ein Stoff, der an sich nicht reagiert, der **Akzeptor**, mit einem anderen Stoff, dem **Aktor**, dadurch zur Reaktion gebracht wird, daß man einen dritten Stoff, den **Induktor**, zusetzt, der von sich aus allein schon mit dem Aktor reagiert. Akzeptor und Induktor teilen sich dann in den Aktor. Darin liegt ein grundlegender Unterschied gegen den Katalysator, der bei einer katalysierten Reaktion sich zwar infolge anderer Reaktionen verändern kann, nicht aber infolge der katalytischen Wirkung selbst, denn das widerspräche seiner Begriffsbestimmung. Damit hängt auch der Unterschied zusammen, daß ein Katalysator nur ohnehin schon verlaufende Reaktionen beschleunigt oder verlangsamt, das Gleichgewicht also nicht merklich beeinflußt, während der Induktor eine Reaktion hervorruft, die ohne seine Anwesenheit sich überhaupt nicht abspielt. Bei gekoppelten Reaktionen wird nicht mehr angenommen, daß die Vorgänge, die sich nebeneinander im System abspielen, von einander **unabhängig**, jeder nach dem Schema 2) verliefen, sondern daß sie sich gegenseitig mehr oder weniger beeinflussen. Man sagt, daß hier das **Koexistenzprinzip** versagt, das die einfache Superposition voneinander unabhängiger Reaktionen behauptet.

Es ist nicht immer einfach, gekoppelte Reaktionen (= **induzierte Reaktionen**, Erscheinungen der **chemischen Induk-**

tion) zu unterscheiden von bloß katalysierten. Denn der Katalysator kann durch eine Reaktion verbraucht werden, ohne deswegen seine katalytische Natur zu verleugnen, wie schon gezeigt wurde.

Ein Beispiel mag dies verdeutlichen. As_2O_3 wird in wässeriger Lösung von Bromsäure nicht angegriffen, außer, wenn man SO_2 zufügt. Dann wird das As_2O_3 oxydiert. Dieses ist hier der Akzeptor, und der Aktor $HBrO_3$ oxydiert zugleich den Induktor SO_2 zu Schwefelsäure. Also findet entweder eine unmeßbar langsame Reaktion zwischen As_2O_3 und $HBrO_3$ statt, die von SO_2 katalysiert wird unter gleichzeitiger Oxydation von SO_2; oder SO_2 reduziert zuerst $HBrO_3$ zu $HBrO_2$, das dann auf As_2O_3 oxydierend einwirkt, gleichzeitig aber auch durch SO_2 reduziert wird. Letzteres ist ein Fall chemischer Induktion. In beiden Fällen, der Katalyse und der Induktion, teilt sich der Aktor zwischen Akzeptor und Induktor und man kann das Teilungsverhältnis dadurch zum Ausdruck bringen, daß man das Verhältnis der Oxydationsäquivalente $\left(\frac{1}{2}O = 1F = 96500 \text{ Coulomb}\right)$ bildet, also nF (Akzeptor): mF (Induktor). Der Akzeptor erhält nF, der Induktor mF. Dies Verhältnis heißt der Induktionsfaktor. Es kann u. a. durch Vergrößerung der Akzeptorkonzentration beliebig groß gemacht werden, falls eine Katalyse mit Verbrauch des Katalysators vorliegt, wogegen er durch dies Verfahren nur bis zu einem festen Grenzwert steigt, wenn eine Koppelung vorliegt. Dann steht dieser Grenzwert in einer einfachen Beziehung zu den Koeffizienten der Zwischenreaktion und ist entweder eine kleine ganze Zahl oder ein Bruch aus kleinen ganzen Zahlen.

Der klassische Fall der chemischen Induktion wurde gefunden bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf manche andere Stoffe. Während die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Gases gegenüber vielen Stoffen bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist, gibt es doch auch eine große Anzahl anderer Stoffe, denen schon bei gewöhnlicher Temperatur die Eigenschaft zukommt, sich mit Sauerstoff meßbar, z. T. sogar sehr rasch zu vereinigen. Der Sauerstoff kann dabei gasförmig oder als solcher gelöst sein. Die so entstehenden Verbindungen sind starke Oxydationsmittel, die ihren Sauerstoff entweder leicht ganz wieder abgeben und von neuem Sauerstoff aufnehmen und so zu Sauerstoffüberträgern katalytischer Natur werden oder die nur die Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes an andere Verbindungen weitergeben, die allein für sich mit Sauerstoff sich nicht verbänden. In diesem letzteren Fall liegt dann chemische Koppelung vor. Nach der sehr gut gestützten Auffassung von Engler und Wild nehmen derartige Stoffe stets ein ganzes Molekül Sauerstoff auf, und zwar so, daß ein Superoxyd vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds entsteht. Die Alkalimetalle, auch andere Metalle im Zustand feiner Verteilung, Metalloxyde, die mehrerer Oxydationsstufen fähig sind, Metallalkyle, Alkylverbindungen und andere Verbindungen des Phosphors, Verbindungen der hydroschwefligen und der schwefligen Säure, Aldehyde, viele ätherische Oele liefern schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff solche Superoxyde. Das gleiche geschieht bei vielen anderen selbstentzündlichen Stoffen. Diese Stoffe faßt man unter dem Namen autoxydable Stoffe zusammen und der Vorgang der Sauerstoffaufnahme wird als Autoxydation bezeichnet. Er wird durch Licht meist stark beschleunigt und ist auch sehr oft, namentlich bei raschem Verlauf von Chemilumineszenz begleitet. Haben Schönbein und Traube, van t'Hoff und Jorissen gefunden, daß ein Autoxydator ebensoviel Sauerstoff selbst behält, als er zu übertragen, zu „aktivieren" vermag, so kennt man doch auch Fälle, wo auch die andere Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs noch oxydierend wirken kann, also eine echte katalytische Wirkung vorzuliegen scheint. Vielleicht gehört hierher die Oxydation des Hämoglobins im tierischen Organismus.

Kann man in Gleichung 2) auf der rechten Seite das zweite Glied, den Subtrahenden, vernachlässigen, was bei sehr kleinem Wert von k′ möglich ist, so genügt also selbst bei großen Konzentrationen der Reaktionsprodukte das erste Glied zur Beschreibung des Vorgangs. Hat k′ einen so kleinen Wert, so hat man das Schema für eine nicht umkehrbare Reaktion. Hier ist dann die ganze Gegenreaktion vernachlässigt. In dem noch übrigen Ausdruck heißt jetzt die Summe der Exponenten $n_1 + n_2 + \ldots$ die Reaktionsordnung. Diese Summe braucht für die Exponenten der vernachlässigten Gegenreaktion nicht die gleiche zu sein. Ist sie für eine Reaktion gleich eins, so heißt die Reaktion eine „erster Ordnung". Das klassische Beispiel dafür bildet die Inversion des Rohrzuckers in wässerigen Lösungen unter der katalytischen Wirkung von Säuren. Die Reaktion läßt sich schreiben:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 \qquad 5)$$

Die beiden Moleküle auf der rechten Seite sind Dextrose und Lävulose. Ihr Gemisch dreht die Polarisationsebene des Lichts nach

links, während Rohrzucker nach rechts dreht. So ist durch Messung der Drehung zu bestimmten Zeiten die Reaktion messend zu verfolgen. Sie verläuft in reinem Wasser nicht merklich, sondern muß durch Zusatz einer Säure bis zur Meßbarkeit beschleunigt werden. Die Säure wirkt katalytisch und bleibt unverändert. Die Inversion geht weiter, bis praktisch aller Rohrzucker invertiert ist. Daher kann man die Gegenreaktion vernachlässigen und schreiben:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad 6)$$

wobei unter c die Konzentration des Rohrzuckers zu verstehen ist. Die Aenderung der Konzentration des Wassers ist zu vernachlässigen, da der Zucker verdünnt gelöst ist und so die relative Menge des Wassers keine merkliche Abnahme erleidet. Die Konzentration des Wassers wird, weil es nicht mehr verdünnt gelöst ist, nicht durch seine Masse pro Volumeinheit, sondern durch eine Größe gemessen, die man seinem Dampfdruck proportional wählt. Dafür läßt sich rein kinetisch keine scharfe Begründung geben, aber der Ansatz hat bis jetzt nicht zu Widersprüchen geführt. Die Konzentration im kinetischen Sinne, also die wirksame Menge c, die ins Massenwirkungsgesetz eingeht, läßt sich nur für verdünnte Stoffe ausreichend definieren als Masse pro Volumeinheit. Da nun der Dampfdruck des Wassers im angeführten Beispiel keine merkliche Aenderung erfährt, so kann man ihn in die Konstante einbeziehen. In dieser Konstanten k befindet sich ohnehin schon die Summe aus der Konstanten der nicht katalysierten Reaktion und dem Produkt der Konstanten der katalysierten in die Konzentration des Katalysators. Beide Konstante sind noch abhängig von der Temperatur und haben wegen der Einbeziehung des Wasserdampfdruckes in die Gesamtkonstante eine andere Dimension als sonst. Derartige Verschiedenheiten müssen beim Vergleich von Zahlwerten solcher Konstanten stets berücksichtigt werden. Weil die Zuckerinversion nur wegen des Ueberschusses an einer Komponente (hier Wasser) eine Reaktion erster Ordnung ist, sonst aber zweiter Ordnung wäre, so nennt man sie streng eine „scheinbar erster Ordnung" oder eine „scheinbar monomolekulare". Die Katalyse der Ester in wässeriger Lösung, die Bildung von Schwefelwasserstoffgas aus Wasserstoff und flüssigem Schwefel sind scheinbar monomolekulare Vorgänge. Eine echte monomolekulare Reaktion ist die Gasreaktion $N_2O_4 = 2NO_2$ und der Zerfall von Dianthrazen in Anthrazen.

Will man die Konstante für eine Reaktion erster Ordnung genau berechnen können, so muß man die integrierte Form der Gleichung 6) benützen, am besten die zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten t_1 und t_2 integrierte. Waren die Konzentrationen zu diesen Zeiten c_1 und c_2, so ist:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{1}{0.4343(t_2 - t_1)} \log \frac{c_1}{c_2} \qquad 7)$$

Darin bedeutet ln den natürlichen und log den Briggischen Logarithmus. Da es meist auf den Zahlwert von k nicht ankommt, sondern nur darauf, ob er konstant ist, also in den aufeinanderfolgenden Zeitintervallen sich nicht ändert, vor allem sich nicht regelmäßig ändert, d. h. keinen sogenannten „Gang" zeigt, so kann man meist den Faktor 0,4343 weglassen. Es ist zur Auffindung einer solchen regelmäßigen Aenderung der Konstanten, die dann eben keine Konstante mehr ist, am zweckmäßigsten, die Zeit nicht vom Versuchsanfang, sondern von Intervall zu Intervall zu zählen. Ist ein „Gang", also eine regelmäßige Aenderung der „Konstanten" vorhanden, so ist das ein Hinweis darauf, daß man einen anderen Ansatz, vielleicht eine Reaktion zweiter Ordnung oder Zwischenreaktionen usw. anzunehmen hat.

Die typische Reaktion zweiter Ordnung ist die Verseifung der Fettsäureester durch Basen, etwa:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH' = CH_3COO' + C_2H_5OH \qquad 8)$$

Auch diese Reaktion geht einseitig, ist aber eine Reaktion zweiter Ordnung, wenn man nicht etwa die Ester- gegen die OH'-Konzentration unverhältnismäßig groß oder klein macht. Die Differentialgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k(CH_3COOC_2H_5)(OH') = kc_1c_1' \qquad 9)$$

lehrt, daß die Konstante einer echten Reaktion zweiter Ordnung von anderer Dimension ist, als die einer echten Reaktion erster Ordnung. Sie ergibt für nicht äquivalente Mengen integriert:

$$k = \frac{1}{(c_0 - c_0')(t_2 - t_1)} \ln \frac{c_2c_1'}{c_1c_2'} \qquad 10)$$

Die Größen mit dem Index 2 beziehen sich auf das Ende des endlichen Zeitintervalls $t_2 - t_1$, die mit dem Index o auf den Beginn der Reaktion. Für äquivalente Mengen der beiden Komponenten wird, da $c_1 = c_1'$

$$k = \frac{c_1 - c_2}{(t_2 - t_1)c_1c_2} \qquad 11)$$

Diese Gleichungen für die bimolekulare Reaktion fanden sich sehr genau bestätigt, doch liegen kleine, wenn auch zweifellos vorhandene Abweichungen vor, die auf katalytische Wirkungen zurückgeführt werden. Bei sehr verdünnten Lösungen sind diese Abweichungen am kleinsten.

Auch für die trimolekularen und für höhermolekulare Reaktionen liegen Beispiele vor, bis zu Reaktionen achter Ordnung.

Am häufigsten beobachtet man Reaktionen zweiter Ordnung. Wahrscheinlich aber sind die der ersten Ordnung am häufigsten und man beobachtet sie nur deshalb seltener, weil sie sich wahrscheinlich oft durch ihre Schnelligkeit der Beobachtung entziehen. Hat man doch allgemein gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante mit wachsender Reaktionsordnung sehr stark abnimmt. Dies ist vom molekulartheoretischen Standpunkt aus leicht zu verstehen. Denn während ein einzelnes Molekül bei jedem Stoß reagieren kann (es braucht dies nicht zu tun und tut es wohl auch nicht immer, weil alle Moleküle verschiedene Geschwindigkeiten haben, kann andererseits vielleicht auch ohne Stoß zerfallen), muß eine Reaktion zweiter Ordnung schon den Zusammenstoß zweier reaktionsfähiger Moleküle voraussetzen und dieser wird schon viel seltener sein, als der bloße Anstoß eines reaktionsfähigen. Vollends werden Zusammenstöße zu drei oder gar zu acht schon sehr selten vom System sozusagen abgewartet werden, sondern es werden zuerst die Wege niederer Ordnung beschritten, die wiewohl auf Umwegen eventuell zum Ziel, zum angestrebten Gleichgewicht führen. Hier liegt auch die Wurzel für die vielfach gewonnene Beobachtung, daß Reaktionen, bei denen man nach der gewöhnlichen chemischen Bruttogleichung eine hohe Reaktionsordnung erwarten sollte, so oft eine ganz niedere Reaktionsordnung haben.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung ist wegen der mannigfaltigen Störungen durch Nebenreaktionen, Katalyse usw. meist nicht ohne weiteres durch probeweises Berechnen von Konstanten unter Zugrundelegung bestimmter Annahmen über den Reaktionsverlauf durchzuführen. Es ist dann zweckmäßig, anstatt des Begriffs der Gesamtordnung der Reaktion den Begriff der Ordnung einzuführen, mit der einer der reagierenden Stoffe in die Reaktionsgleichung eingeht. Darunter versteht man dann nicht die Summe $n_1+n_2+\ldots$, sondern etwa nur n_1, welcher Zahl man den Namen „Reaktionsordnung, womit Stoff A_1 in die Reaktion eingeht", beilegt.

Um die so definierte speziellere Reaktionsordnung bezüglich eines Stoffs zu bestimmen, bedient man sich am besten der Methode der Isolation. Man benützt hierbei alle reagierenden Stoffe in sehr hohen Konzentrationen und nur einen einzigen davon in verhältnismäßig geringer Konzentration. So erfährt man dann leicht durch Versuche mit verschiedenen Konzentrationen dieses Stoffs, in welcher Potenz seine Konzentration in die Reaktionsgleichung eingeht. Eine andere Methode, die von van't Hoff angegebene Differentialmethode, ist gerade bei der Isolationsmethode selbst noch benützbar, kann jedoch auch ohne sie angewendet werden. Verläuft eine Reaktion zwischen lauter äquivalenten Mengen — nicht umkehrbar, sei angenommen — dann kann man ihre Geschwindigkeitsgleichung schreiben:

$$-\frac{dc}{dt}=kc^n \qquad 12)$$

worin n die Reaktionsordnung ist. Aendert man nichts an der Aequivalenz, vergrößert aber alle Konzentrationen auf c′, so ist:

$$-\frac{dc'}{dt}=kc'^n \qquad 13)$$

Dividiert man und logarithmiert, so wird:

$$\frac{\log\frac{dc}{dt}-\log\frac{dc'}{dt}}{\log c-\log c'}=n \qquad 14)$$

Da man aber keine Differentialquotienten, sondern nur Differenzenquotienten der Messung entnehmen kann, so ist diese strenge Formel durch eine Annäherungsformel zu ersetzen, worin statt der Differentialquotienten die Differenzenquotienten stehen und damit wird n sich bis zu einem gewissen Grad als von der Größe der dabei benützten Zeitintervalle abhängig ergeben, eine Eigenschaft, die dem wahren n nicht zuzukommen braucht und bei wirklich scharf definiertem n auch nicht zukommt.

Streng anwendbar ist die dritte Methode, die sich der Integralformeln bedient. Alle Integralformeln der einfachen Partialreaktionen beliebig hoher Ordnung können mathematisch auf die Form gebracht werden:

$$\frac{f(c_0,\ c_0\text{-}c)}{r}=kt \qquad 15)$$

worin t die seit dem Reaktionsbeginn verstrichene Zeit, c_0 die Konzentrationen beim Reaktionsbeginn, c die Konzentrationen nach Ablauf der Zeit t und rk der sogenannte Geschwindigkeitsfaktor ist.

Er ist frei von allen c_0-c und enthält überhaupt nur Anfangskonzentrationen oder bei katalysierten Reaktionen daneben auch Geschwindigkeitskonstanten. Während der Zähler des Bruchs in 15) eine reine Zahl, also dimensionslos ist, gilt dies nicht von r, wenigstens nicht bei allen mehr als monomolekularen Vorgängen. Also sind die Geschwindigkeitsfaktoren alle von der Dimension t^{-1}. Mißt man nun die gleiche Reaktion ausgehend von 2 verschiedenen Anfangskonzentrationen c_0 und c_0' und läßt sie beide Male bis zum gleichen Bruchteil des gesamten Umsatzes ablaufen, so ist wegen der Dimensionslosigkeit von f diese Funktion f in beiden Fällen gleichgroß. Also müssen die Zeiten, die die beiden Reaktionen gebraucht haben, um bis zum gleichen Bruchteil des gesamten Umsatzes abzulaufen, sich umgekehrt verhalten, wie die Geschwindigkeitsfaktoren. Diese Zeiten sind experimentell nicht leicht genau zu treffen, deshalb findet man sie durch Interpolation, indem man die Reaktion mehrmals bis in die vermutete Gegend ablaufen läßt.

Um schließlich noch eine Anschauung zu geben von dem chemischen Treiben, das entsprechend der dynamischen Auffassung des Gleichgewichts in einem im Gleichgewicht befindlichen System herrschen wird, sei ein Zahlenbeispiel durchgerechnet. Bringt man ein Mol Essigsäure und ein Mol Alkohol zusammen oder was für das Gleichgewicht aufs gleiche hinauskommt, ein Mol Essigester und ein Mol Wasser, so bildet sich nach einiger Zeit ein homogenes Gemisch, worin recht genau $^1/_3$ Mol Essigsäure, $^1/_3$ Mol Alkohol, $^2/_3$ Mol Wasser und $^2/_3$ Mol Ester enthalten sind, ein Mengenverhältnis, das auch bei 17jähriger Versuchsdauer nicht anders gefunden wurde. Es ist bemerkenswert, daß man bei diesem klassischen Beispiel für das Gleichgewicht nicht von verdünnter Lösung reden darf und daß daher hier die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nicht zu fordern war. Trotzdem hat es sich bewährt, freilich mit merklichen Abweichungen im Reaktionsanfang. Bezieht man sich auf äquivalente Mengen, so ist die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = kc^2 - k'c'^2 \qquad 16)$$

Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich aus dem angeführten zu:

$$k'/k = 0{,}25 \qquad 17)$$

Dann liefert die Integration mit Berücksichtigung der Messungsergebnisse:

$$\frac{4}{3}(k - k') = 0{,}00575 \qquad 18)$$

Dabei ist t in Tagen gemessen worden. Dies gibt mit 17) k=0,00575. Im Volum des Reaktionsgemisches, das gleich eins gesetzt werden mag, ist im Gleichgewichtszustand die Konzentration des Alkohols wie die der Säure gleich $^1/_3$, daher ist die Geschwindigkeit der partiellen Reaktion im Sinn der Esterbildung und natürlich auch im Sinn der reziproken Reaktion, der Esterzersetzung, für den Gleichgewichtszustand

$$\frac{dc}{dt} = 0{,}00575 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} = 0{,}00064 \text{ Mole pro Tag} \qquad 19)$$

Das chemische Treiben ist also hier recht unbedeutend, aber das ist keine allgemeine Erscheinung.

Daß dieses chemische Treiben in verschiedenen chemischen Systemen so verschiedene Lebhaftigkeit zeigt, hat seine Ursache einmal in der großen Verschiedenheit der chemischen Aktivität, dann aber auch wohl in einem Umstand, dessen Existenz die kinetische Gastheorie behauptet. Sie nimmt an, daß in einem Gas von überall gleicher Temperatur die durcheinanderfliegenden Moleküle die verschiedensten Geschwindigkeiten haben, die zwischen 0 und den höchstmöglichen Werten sich bewegen. Und zwar soll die Mehrzahl der Moleküle darin Geschwindigkeiten haben, die sehr nahe untereinander gleich sind, während die übrigen Geschwindigkeiten von verhältnismäßig wenigen Molekülen vertreten werden. Das Gesetz, das die Verteilung der verschiedenen Geschwindigkeiten auf die einzelnen Moleküle eines Gases angibt, ist das Maxwellsche Verteilungsgesetz. Es sagt aus, daß die Verteilung außer vom Stoff noch von der Temperatur abhängen wird und diese Abhängigkeit wird in der Kinetik ganz besonders wichtig.

Während das eben genannte Verteilungsgesetz sich nur auf die fortschreitende Bewegung der Moleküle und somit auf ihre translatorische Energie bezieht, läßt sich zeigen, daß wahrscheinlich auch ein ganz ähnliches Gesetz für die innere Energie der Moleküle gilt, welch letztere durch die Bewegungen der Atome und der Elektronen im Molekül gegeben ist. Es besteht wohl immer ein derartiger Ausgleich zwischen translatorischer und innerer Energie, daß für beide ein Verteilungsgesetz gilt, das aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen fließt.

Für die Stabilität eines Moleküls wird man vor allem seine innere Energie im Verhältnis zu seiner chemischen „Festigkeit“ untersuchen und man wird annehmen dürfen, daß bei einem Zusammenstoß eines Moleküls der dabei stattfindende Umsatz translatorischer in innere Energie, vielleicht auch z. T. die einfache Ueber-

tragung innerer Energie eines Moleküls auf ein anderes, maßgebend sein wird dafür, ob das getroffene Molekül eine chemische Umwandlung erfährt oder nicht. Weil aber wegen der Geschwindigkeitsverteilung jeder Zusammenstoß anders sein wird, wie jeder andere — falls man nicht zu große Räume oder Zeiten betrachtet — so ist leicht zu verstehen, warum nicht alle Moleküle eines in sich überall auf gleicher Temperatur befindlichen, aber nicht im chemischen Gleichgewicht stehenden Gases — das sich monomolekular umwandeln soll — auf einmal sich umwandeln. Wie man sieht, gewinnt so nicht nur die Geschwindigkeitskonstante, in der bekanntlich die Häufigkeit der erfolgreichen Stöße enthalten ist, sondern auch das Gleichgewicht sehr an Anschaulichkeit. Bei der großen Fruchtbarkeit, die das Maxwellsche Verteilungsgesetz auf physikalischem Gebiete bewährt hat, kann es keinem Zweifel unterliegen, daß es wert ist, auch in der chemischen Kinetik auf seine Fruchtbarkeit geprüft zu werden. Zwar hat sich das Verteilungsgesetz erst für einfache Spezialfälle bei Gasen entwickeln lassen, aber man kann die Existenz eines ähnlichen Gesetzes auch für die Moleküle in Flüssigkeiten vermuten.

Bis jetzt wurden nur Reaktionen in Gasen oder Flüssigkeitsgemischen betrachtet. Es sollen jetzt noch die Besonderheiten der Reaktionen in indifferenten Lösungsmitteln untersucht werden. Daß das Lösungsmittel nur insofern indifferent ist, als man es in die Bruttogleichung nicht eingehen sieht, wurde schon berührt. Danach sind noch verschiedene Einflüsse des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit möglich.

1. Das Lösungsmittel wirkt katalytisch. Dann wird durch das Lösungsmittel das Gleichgewicht nicht merklich verschoben. Eine Deutung solcher katalytischen Wirkung kann auf die übliche Weise versucht werden, indem man nachweist, daß Zwischenreaktionen sich abspielen unter Teilnahme des Lösungsmittels am chemischen Vorgang und daß diese Zwischenreaktionen alle zusammen doch noch rascher stattfinden, als der unmittelbare Reaktionsverlauf ohne Zwischenreaktionen. Ist die Deutung nicht möglich, so ist die Bezeichnung katalytisch für die Wirkung des Lösungsmittels nur eine Klassifikation.

2. Das Lösungsmittel verändert den Molekularzustand des aufzulösenden Stoffs. Es dürfte kaum einen Fall geben, wo dies in aller Strenge nicht eintritt. Aber der Nachweis solcher Veränderung ist schwierig, wenn es sich um bloße Anlagerung von Molekülen des Lösungsmittels an den aufzulösenden Stoff handelt. Denn mit den osmotischen Methoden ist sie nicht nachweisbar. Zudem ist es zweifelhaft, ob die Anlagerung nach festen Verhältniszahlen erfolgt oder nicht vielmehr so, daß ein und dasselbe Molekül bald mehr, bald weniger Lösungsmittelmoleküle an sich fesselt in seinem Lauf durch die Lösung. Denn daß es in der Lösung nicht in Ruhe liegt und, wenn schon nicht in Ruhe, auch nicht immer die gleiche Geschwindigkeit hat, das ergibt die Vorstellung der kinetischen Theorie. Mindestens scheint der Fall so zu liegen bei der Solvatisierung der Ionen (siehe den Artikel „Hydrate“).

Außerdem aber kann noch eine Solvatisierung nach konstantem Zahlenverhältnis eintreten, die gleichfalls osmotisch nicht nachzuweisen ist. Beide Vorgänge werden schon deswegen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht unverändert lassen, weil die Reaktion solvatisierter Moleküle einfach als die Reaktion eines anderen Stoffs aufzufassen ist, als die nicht solvatisierter Moleküle, also als eine andere Reaktion.

Ebenso wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht unverändert bleiben, wenn die Moleküle des gelösten Stoffs dissoziiert oder assoziiert sind, aus dem gleichen Grund, der eben genannt wurde. Das gleiche gilt für elektrolytische oder hydrolytische Dissoziation. Bei der elektrolytischen Dissoziation kommt dann die Ionensolvation in Betracht. Schließlich können auch Konstitutionsänderungen durch das Lösungsmittel bewirkt werden.

In allen diesen Fällen kann die Beeinflussung der Molekularbeschaffenheit durch das Lösungsmittel entweder in jedem Moment so rasch erfolgen, daß stets praktisch Gleichgewicht herrscht zwischen dem Lösungsmittel und den darin enthaltenen Molekülen, wogegen die gelösten Moleküle unter sich nicht im Gleichgewicht stehen. Dann spricht man von einer Reaktion des gelösten Stoffs bei simultanem Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff.

Oder es besteht kein Gleichgewicht zwischen den Molekülen der gelösten Stoffe unter sich und mit dem Lösungsmittel. Dann liegt die Geschwindigkeit der Reaktion der Moleküle unter sich unter Umständen in der gleichen Größenordnung, wie die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel. Dieser Fall ist so verwickelt, daß er sich zur Untersuchung zurzeit noch nicht gut wird heranziehen lassen.

3. Das Lösungsmittel verschiebt das Gleichgewicht. Man kann bei einer durch

das Lösungsmittel herbeigeführten Veränderung des Molekularzustandes reagierenden Stoffs nicht wohl von einer Verschiebung des Gleichgewichts reden, denn das würde leicht so verstanden, als ob es sich um eine unmittelbare ungleiche Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion und Gegenreaktion handle. Vielmehr wird jetzt eine ganz andere Reaktion sich abspielen, nämlich die der durchs Lösungsmittel veränderten Moleküle. Daher ist es besser, nur dann von einer Verschiebung des Gleichgewichts zu sprechen, wenn man entweder weiß, daß die gelösten Moleküle gar nicht verändert worden sind und doch eine Verschiebung stattgefunden hat — oder man beschränkt die Aussage „Verschiebung des Gleichgewichts" auf alle die Beispiele, bei denen man Art und Grad der Veränderung des Molekularzustands nicht kennt, wohl aber eine andere Gleichgewichtslage findet, als sonst. Daß zufolge des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wegen der Unvollständigkeit jeder Reaktion kein Gleichgewicht in einem homogenen System ganz durch ein anderes verdrängt werden kann, bedarf ebensowenig der Erwähnung, als der Umstand, daß die Verdrängung praktisch vollständig sein kann.

Die Form des Massenwirkungsgesetzes bleibt bei Reaktionen in Lösungen die gleiche wie sonst, aber die Konstante nimmt im allgemeinen bei verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Werte an. In dieser Konstante stecken dann noch Eigenschaften des Lösungsmittels, ja vielleicht sogar, wiewohl in wenig einflußreicher Form, auch Konzentrationen. Darauf deuten mindestens die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz hin, die man bei Reaktionen in Lösungen schon bei geringen Konzentrationen der gelösten Stoffe oftmals beobachtet und zwar selbst dann, wenn bei sehr großer Verdünnung sehr genaue Gültigkeit des Gesetzes gefunden wird. Da nun die Solvation der gelösten Moleküle nach allem, was man weiß, abhängt vom Mengenverhältnis Lösungsmittel: Gelöster Stoff, so wird zu erwarten sein, daß sich der Grad der Solvation vielleicht mit fortschreitender Reaktion verändert.

Entsprechend diesen Ueberlegungen kann man mindestens bei Reaktionen in Lösungen vielleicht aus jeder Geschwindigkeitskonstante einen Faktor heraussetzen, der für Reaktion und Gegenreaktion identisch, abhängig vom Lösungsmittel, für das Gleichgewicht — in verdünnter Lösung wenigstens — sich heraushebt. Ein anderer Teil des Lösungsmitteleinflusses bliebe in den Konstanten und trüge der Gleichgewicht verschiebenden Wirkung Rechnung:

$$\frac{dc}{dt} = (k_1 . (A_1)^{n_1} . (A_2)^{n_2} \ldots - k_1'(A_1')^{n_1'} \ldots) F \qquad 20)$$

Darin sind die k_1, k'_1 die neuen Konstanten, die nur noch die Gleichgewicht verschiebenden Eigenschaften der gelösten Stoffe, des Lösungsmittels und der Temperatur enthalten. F enthält die „katalytischen" Einflüsse des Lösungsmittels, die ebenfalls als Temperaturfunktionen zu denken sind, vergleichbar einer Art Reibung, die mit steigender Temperatur immer mehr abnimmt, vielleicht sogar in Zusammenhang mit der inneren Reibung. F enthält ferner eventuell Reibungsglieder der Stoffe selbst und vielleicht auch noch die Konzentration der Stoffe, letztere jedoch so, daß sie den Wert von F erst bei sehr beträchtlichen Werten der Konzentrationen erheblich beeinflußt. Dann müßte natürlich schließlich die Form des Massenwirkungsgesetzes versagen. F muß also bis zu erheblicheren Konzentrationen der gelösten Stoffe von den Werten dieser Konzentrationen unabhängig sein.

Nach allem, was bis jetzt bekannt ist, kann man es nicht wahrscheinlich finden, daß die Reibung der Moleküle des gelösten Stoffs in Betracht kommt. Es wäre sonst denkbar, daß ähnliches auch bei Gasen vorkäme. Hier jedoch hat man nichts dergleichen finden können. So maß Bodenstein die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen zwischen 200° und 300° und fand, daß Zusatz von Tetrachlorkohlenstoffdampf sowie von Wasserdampf, beide in größeren Mengen angewandt, die Geschwindigkeit der Reaktion nicht veränderten. Also kann das, was eben Reibung genannt wurde, bei Gasreaktionen nicht in merklichem Maß mitspielen.

In welcher Weise man die Eigenschaften des Lösungsmittels in der Geschwindigkeitskonstante analytisch zum Ausdruck bringen kann, wird weiter unten angedeutet werden.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Durch das kinetische Massenwirkungsgesetz ist der Einfluß der Konzentration aus der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit eliminiert. Es handelt sich jetzt um die Elimination der Temperatur, um den Einfluß der chemischen Natur der reagierenden Stoffe rein kennen zu lernen. Dafür liegen bis jetzt erst zwei eingehendere Versuche vor.

Schreibt man auf die rechte Seite der Gleichung 1) noch die positive Wärmetönung des Vorgangs — er soll so angeschrieben sein, daß dies richtig ist —, so verläuft der Vorgang von links nach rechts unter positiver Wärmetönung. Nimmt

man die Definition der Gleichgewichtskonstante aus 4) hinzu, so gibt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik die Isochorengleichung in der Form:

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{Q}{RT^2}=\frac{d\ln k'}{dT}-\frac{d\ln k}{dT} \qquad 21)$$

worin T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und Q die genannte Wärmetönung bedeutet. Die zweite Gleichung in der Doppelgleichung 21) folgt aus der Verbindung des kinetischen Massenwirkungsgesetzes mit dem thermodynamischen, unter Beiziehung der Gleichung der Reaktionsisochore (siehe den Artikel „Thermochemie").

Die erste von den 2 Gleichungen 21) gilt für ideale Gase und verdünnte Lösungen. Man braucht dabei nur die Bruttogleichung für das Gleichgewicht zu kennen. Bei der zweiten Gleichung dagegen muß man wissen, nach welcher wahren kinetischen Gleichung Reaktion und Gegenreaktion sich wirklich abspielen. Denn sonst ist k und k′ chemisch nicht definiert.

Durch Integration von 21) bekommt man die allgemeine Form für ln K und damit auch von ln k:

$$\ln k=-\frac{A}{T}+B\ln T+CT+D \qquad 22)$$

Darin sind A, B, C, D Konstante, die von der Temperatur unabhängig, nur noch von der Stoffnatur und eventuell vom Lösungsmittel abhängen, bei katalytischen Vorgängen auch noch die Konzentration des Katalysators enthalten.

Van't Hoff fand die Formel auch ohne das logarithmische Glied ausreichend und Arrhenius ließ außerdem noch mit Erfolg das lineare Glied weg, so daß sich ergibt:

$$k=e^{-\frac{A}{T}+D}=K'.e^{-\frac{A}{T}}$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist also jedenfalls eine Exponentialfunktion der Temperatur.

Bildet man für zwei verschiedene Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten und dann den Quotienten der beiden, so erhält man die Größe, die man im weiteren Sinn als den Temperaturkoeffizienten der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet. Beträgt der Temperaturunterschied 10°, so ist:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T}=G \qquad 24)$$

der Temperaturkoeffizient im engeren Sinn, der Temperaturkoeffizient schlechtweg. Diese Größe hat im allgemeinen Werte zwischen 2 und 3, es wird also der chemische Umsatz bei einer meßbar verlaufenden Reaktion im allgemeinen pro 10° verdoppelt bis verdreifacht. Es ist zwar nicht zu verkennen, daß sehr zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel existieren, aber sie ist doch so häufig richtig, daß man sie als die R.G.T.-Regel bezeichnet hat.

Die Ausnahmen von der R.G.T.-Regel liegen in ganz bestimmten Richtungen.

1. Reaktionen höherer Ordnung haben im allgemeinen kleinere Temperaturkoeffizienten.

2. Rasche Reaktionen haben ceteris paribus im allgemeinen kleinere Temperaturkoeffizienten, als langsame.

Da die Verschiebung chemischer Gleichgewichte bei Temperaturänderung kinetisch gedeutet von der Verschiedenheit des Temperatureinflusses auf die Konstanten der Reaktion und der Gegenreaktion herrührt, so läßt sich, wie van't Hoff gezeigt hat, aus der Gleichung 21) entnehmen, in welchem Verhältnis zueinander die Temperaturkoeffizienten von Reaktion und Gegenreaktion stehen in irgend einem gegebenen Fall. Das läßt sich so ableiten. In dem kleinen Intervall von 10° kann man im allgemeinen Q als ausreichend konstant ansehen und demgemäß die Integration vereinfachen, so daß:

$$\ln\frac{k}{k'}=-\frac{Q}{RT}+\text{konst.} \qquad 25)$$

Für das Intervall zwischen 0° und 10° und für die Reaktion $2HCl=H_2+Cl_2$, die mit einer Wärmetönung Q=44000 cal. verbunden ist, findet man so mit Briggischen Logarithmen:

$$\log\left(\frac{k'_{10}}{k'_0}\right)-\log\left(\frac{k_{10}}{k_0}\right)=\frac{Q}{R}\cdot\left(\frac{0{,}4343.10}{273.283}\right)=1{,}2454$$

$$=\log\left(\frac{k'_{10}}{k'_0}:\frac{k_{10}}{k_0}\right) \qquad 26)$$

Daher verhalten sich die Temperatur koeffizienten der beiden reziproken Reaktionen zueinander wie:

$$G':G=10^{1{,}2454}=17{,}6 \qquad 27)$$

Die erste Gleichung in 26) zeigt, daß die Temperaturkoeffizienten reziproker Reaktionen um so mehr voneinander verschieden sind, je größer die Wärmetönung ist. Da die betrachtete Reaktion der Bildung und Zersetzung einen der höchsten Werte für Q zeigt, die man überhaupt kennt, so muß auch

17,6 einer der höchsten Werte für G′ : G sein für Gasreaktionen. Die äußersten Zahlwerte, die man bis jetzt für nicht reziproke Reaktionen im sicher homogenen System kennt, verhalten sich wie 0,7 : 6,0, was dem Wert $G_a : G_b = 8{,}6$ entspricht. Ueber die möglichen Zahlwerte der Größen G selbst sagt die van't Hoffsche Beziehung nichts aus.

Während man bei bekannten Geschwindigkeitskonstanten den kinetischen Verlauf einer chemischen Reaktion vollkommen übersehen kann, ist das nicht möglich, wenn man die Konstanten nicht kennt. Aber selbst wenn man sie kennt, ist es wünschenswert, eine Methode zu haben, die erlaubt, die Konstanten aus anderen Daten berechnen und so ihren Wert im voraus angeben zu können. Ob dies auf einem der beiden bis jetzt eingeschlagenen Wege möglich ist, muß die Zukunft lehren. Soviel steht jedoch fest, daß bis jetzt kein anderer Weg soweit begangen wurde wie der, der an zweiter Stelle beschrieben werden soll und daß bei keinem anderen dahin gerichteten Versuch soviele neue Fragen nicht nur gestellt, sondern auch z. T. beantwortet werden konnten.

Das Ziel jedes derartigen Versuchs muß es sein, die Funktionen in Gleichung 3) möglichst allgemein und dem Experiment zugänglich zu bestimmen. Einen solchen Versuch hat Krüger im Jahre 1908 durchgeführt auf molekularkinetischer Unterlage.

Seine Theorie faßt die gewöhnlich vorkommenden chemischen Reaktionen auf als solche, bei denen eine primäre Aufspaltung der reagierenden Moleküle in Atome notwendig ist, eine Annahme, die mit der Denkweise der Strukturchemie im Widerspruch steht, mindestens dort, wo es sich bestimmt nicht nur um Spaltung und Bildung eines Moleküls aus den Atomen selbst handelt. Die Rechnung wird im strengen Anschluß an die ihr zugrunde liegenden Vorstellungen nur für diesen letzteren Fall durchgeführt und auch hier durch die Annahme konstanter Dissoziationswärme des Moleküls vereinfacht. Alle anderen Fälle werden als Superpositionen derartiger Vorgänge aufgefaßt. So kann die Theorie wegen der rechnerischen Schwierigkeiten, die bei diesen Superpositionen schon bald unüberwindlich werden, praktisch nur an ganz wenigen Fällen überhaupt experimentell geprüft werden. Und da es bis jetzt nicht gelungen ist, auch nur eine einzige Reaktion, die nur aus Bildung und Zerfall eines Moleküls in Atome besteht, kinetisch zu messen, so läßt sich aus der Theorie nur entnehmen, ob sie der Größenordnung nach wahrscheinliche Werte liefert und ob sie mit den Beobachtungen für das Gleichgewicht im Einklang stehen.

Ohne von Krügers Ueberlegungen zu wissen, teilte Trautz im Jahre 1909 die Ergebnisse mehrjähriger Versuche mit, zu einer Deutung der Geschwindigkeitskonstanten zu gelangen. Daran schlossen sich 1910 und 1911 weitere Ausführungen, die von dem zuerst mitgeteilten Spezialfall zu möglichst allgemeiner Formulierung führten, einer Formulierung, die sachlich den Ausgangspunkt der Versuche gebildet hatte, aber wegen der Fülle der Schlüsse anfangs vom Verfasser nicht formal durchgeführt worden war. Hatte Krüger von der kinetischen Gastheorie ausgehend streng im mechanischen Bild bleibend und deshalb schon zu Vereinfachungen genötigt, Formeln erhalten, die schon wegen der physikalischen Bedeutung der darin vorkommenden Größen ein ziemlich genaues Urteil über ihre Zahlenbeträge gewinnen ließen, so wurde im Gegensatz dazu hier aus Thermodynamik und kinetischem Massenwirkungsgesetz ein Formelsystem abgeleitet, dessen zunächst störende Mehrdeutigkeit nur auf Grund der allgemeinsten molekulartheoretischen Vorstellungen und mit Hilfe von Ueberlegungen eingeschränkt wurde, die dem Gedankenkreis der Strukturchemie entnommen waren. Dabei blieb der Zahlwert einer Konstanten in den Formeln zunächst ganz unbekannt und ergab sich dann auf Grund der experimentellen Erfahrung als angenähert universell konstant. Nur dieses Formelsystem konnte in jedem Fall an der Erfahrung geprüft werden, wo für eine Gasreaktion eine Geschwindigkeitskonstante entsprechend Formel 2) experimentell hatte ermittelt werden können. Und es hat sich bis jetzt überall mit dem Experiment als im Einklang erwiesen. Auch diese Theorie nimmt Zwischenreaktionen an und ebenfalls für alle Reaktionen, aber diese Zwischenreaktionen sollen quantitativ im strengen Sinn verlaufen, so daß sie prinzipiell zu keinem System simultaner Differentialgleichungen führen müssen. Dabei sollen die Zwischenstoffe nicht bloß freie Atome, sondern alle möglichen anderen Molekülbruchstücke, ja sogar bloß Moleküle mit aufgerichteten Bindungen sein können.

Die Grundannahmen der Theorie von Krüger sind folgende. In einem Gasmolekül einer Verbindung der beiden Atome A und B hat B in der Wirkungsphäre von A volle Bewegungsfreiheit. Die Bewegung von B in dieser Sphäre ist relativ zu A gedacht, und die Geschwindigkeiten, die B hat, sind nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz verteilt, das hier also nicht bloß für die fortschreitende Bewegung ganzer Moleküle, sondern auch für die Bewegung im Innern eines Moleküls als gültig angenommen wird. Diese Annahme schließt bestimmte Vorausset-

zungen über die spezifische Wärme des Moleküls ein, die man zurzeit nicht mehr macht. Das Atom B kann aus der Wirkungssphäre von A nur dann herausfliegen, wenn seine Geschwindigkeit einen bestimmten Schwellenwert überschreitet. Setzt man ihn konstant, so bedeutet das thermodynamisch, daß die Bildungswärme des Moleküls AB aus den Atomen von der Temperatur nicht mehr abhängt, daß also die Molarwärme des Moleküls sich additiv aus den Atomwärmen zusammensetzt, eine Beziehung, die bei Gasen und auf diese bezieht sich die Theorie, nicht erfüllt ist, die aber bei der rechnerischen Formulierung der Theorie zugrunde lag. Der Verfasser sagt nun, daß man die strenge Formel mit großer Wahrscheinlichkeit erraten könne. Er erhält sie, indem er einfach anstatt der konstanten Bildungswärme (Q_0= Wärmetönung bei T=O) die allgemeine, von der Temperatur abhängige Wärmetönung einsetzt. Das hat für die mechanische Deutung die Folge, daß der Schwellenwert der kinetischen Energie, oberhalb dessen Zerfall des Moleküls eintritt, von der Temperatur abhängig wird derart, daß die Abhängigkeit gegeben ist durch den Zusammenhang zwischen ihm und dem Unterschied der Molarwärmen der entstehenden und verschwindenden Stoffe, hier also durch den Unterschied der Molarwärmen der Atome im Molekülverband und außerhalb von ihm. Diese Erweiterung der Formeln wurde nicht molekulartheoretisch durchgerechnet. War doch zu der Zeit, als die Arbeit erschien, die Theorie der spezifischen Wärmen noch nicht soweit entwickelt, wie jetzt. Der Schwellenwert c der Stabilität ist bei Additivität der Molarwärmen eine Größe, die durch eine Energiemenge (nämlich Q_0) bestimmt ist, also einen festen Wert hat, zu dessen Definition der Temperaturbegriff nicht erforderlich war, wogegen man ohne diesen Begriff — der eine Unordnung und damit ein Verteilungsgesetz bedingt — nicht auskommt, wenn die Molarwärmen nicht mehr additiv sich aus den Atomwärmen zusammensetzen. Die obere Stabilitätsgrenze eines einzelnen Moleküls ist im letzteren allgemeinen Fall noch eine Funktion der Temperatur.

Jeder Zusammenstoß zweier Atome A und B wird als molekülbildend betrachtet. Zur Bildung eines Moleküls ist also kein anfänglicher Energieaufwand nötig. Im Gegensatz zu den Vorstellungen des Strukturchemikers und zur Chemie der Konstitutionsformeln wird angenommen, daß jede chemische Reaktion sich zusammensetzt aus solchen Aufspaltungen der Moleküle in Atome, also Reaktionen erster Ordnung einerseits und aus dem Zusammentreten der Atome zum neuen Molekül, Reaktionen höherer Ordnung, deren Verlauf gegenüber dem Zerfall unendlich rasch angenommen wird, andererseits. Jede Partial-Reaktion verläuft also in zwei Stufen, Zerfall der Ausgangsstoffe in Atome (unter Umständen meßbar) und darauffolgende Vereinigung der Atome zum neuen Molekül (unendlich rasch). Ein qualitativer Unterschied zwischen den beiden Stufen besteht hier nicht. Jede von beiden hat eine Geschwindigkeitskonstante, für jede von beiden ist die Temperatur noch definiert.

Die Rechnung führt für die Bildung eines Moleküls AB aus den Atomen zu dem Ausdruck:

$$k' = \sqrt{\frac{16R}{m}} \,.\, \pi \,.\, r^2 \,.\, \sqrt{T} \qquad 28)$$

worin R die Gaskonstante (in erg pro Molekül), m die Masse eines Atoms B, r der Radius der Wirkungssphäre von A, T die absolute Temperatur. Wegen der Symmetrie von A und B muß die gleiche Formel auch gelten mit m als Masse des Atoms A und r als Radius der Wirkungssphäre von B, so daß sich die Massen verhalten, wie die Quadrate der Wirkungsradien.

Setzt man $R=1{,}326 \,.\, 10^{-16}$ erg pro Molekül, $r=10^{-8}$ cm und T=1100, so findet man für die Bildungsgeschwindigkeitskonstante der Jodmoleküle aus den Atomen ($m_J = 2{,}031 \,.\, 10^{-22}$):

$$k'=2{,}062 \,.\, 10^{-11} \ (\text{Moleküle pro ccm})^{-1} \text{sec}^{-1} \qquad 29)$$

oder

$$k'=1{,}294 \,.\, 10^{13} \ (\text{Mole pro ccm})^{-1} \text{sec}^{-1} \qquad 30)$$

Es ist r um 2—3 Zehnerpotenzen unsicher.

Der Zerfall eines Moleküls AB ergibt sich aus der Theorie zu:

$$k = \frac{3\sqrt{2R}}{2r\sqrt{m\pi}} \,.\, \sqrt{T} \,.\, e^{-\frac{mc^2}{2RT}}$$

$$= \frac{3\sqrt{2R}}{2r\sqrt{m\pi}} \,.\, \sqrt{T} \,.\, e^{-\frac{Q_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} - \frac{\beta T}{T}} \qquad 31)$$

darin ist c der Schwellenwert der Geschwindigkeit des Atoms B in der Wirkungssphäre von A, oberhalb dessen es den Molekülverband verläßt. $\frac{mc^2}{2}$ ist der Schwellenwert der lebendigen Kraft des Atoms B in der Wirkungssphäre von A und wird der vollen Dissoziationswärme Q gleichgesetzt, die sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik schreiben läßt:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots \qquad 32)$$

worin Q_0 die Wärmetönung bei T=0, α der

Unterschied der Molarwärmen der entstehenden und der verschwindenden Stoffe und β der Temperaturkoeffizient dieses Unterschieds ist. Bei Reaktionen von Atomen miteinander tritt also die ganze Wärmetönung in die Geschwindigkeitskonstante der Gegenreaktion. Das Verteilungsgesetz bringt den Faktor $\sqrt{T}$ in die Formeln, der die Zunahme der Häufigkeit derZusammenstöße ausdrückt, andererseits übt es nochmals Einfluß bei den Gliedern mit α und β.

Setzt man $Q_0=34340$ cal., die Molarwärme des Joddampfs konstant=6,524 und die des Jodatomdampfs konstant gleich 5,88 (nach Analogie des Hg-Dampfs), so ist das R im Exponenten ebenfalls in cal. pro Grad zu messen und man findet:

$$k=1{,}215\,.\,10^{11}\text{sec}^{-1} \qquad 33)$$

Die Gleichgewichtskonstante wird:

$$\frac{k}{k'}=K=5{,}89\,.\,10^{-3}=\text{Dissoziationskonstante, in Mol pro ccm} \qquad 34)$$

Die Integrationskonstante für das Gleichgewicht ergibt sich aus 28) und 31) durch Division zu:

$$\frac{3}{2\pi^{3/2}\,.\,r^3}=1{,}905\,.\,10^{23}\ \text{Moleküle pro ccm}$$
$$=0{,}3037\ \text{Mole pro ccm,} \qquad 35)$$

wogegen das Nernstsche Theorem unter Benützung der von Starck und Bodenstein angegebenen Werte $i_J=0{,}57$ und $i_{J_2}=2{,}086$ ergibt:

$$=0{,}0302\ \text{Mole pro ccm} \qquad 36)$$

In Anbetracht der Unsicherheit in r ist die Uebereinstimmung vollkommen für das Gleichgewicht. Während 36) das Produkt zweier Stoffkonstanten ist, läßt sich etwas derart an 35) nicht erkennen und der gleiche tiefgreifende Unterschied besteht zwischen 28) und dem Ausdruck, der sich aus der Trautzschen Formulierung der Geschwindigkeitskonstante unter Beiziehung des Nernstschen Theorems ergibt. Die Geschwindigkeiten 30) und 33) sind zwar zurzeit noch nicht genau mit dem Experiment vergleichbar, weil sich bei Untersuchung der Joddissoziation herausgestellt hat, daß das Gleichgewicht unmeßbar rasch erreicht wird, aber sie entsprechen, wie man leicht nachrechnen kann, unmeßbar großen Reaktionsgeschwindigkeiten, sind also auch hier nicht im Widerspruch mit der Erfahrung. Leider läßt die Krügersche Theorie keine Anwendung auf andere bisher gemessene Gasreaktionen zu, weil man wegen ihrer Voraussetzungen bei diesen Reaktionen chemisch unwahrscheinliche Schlüsse ziehen müßte. Und außerdem hat die letzte Rechnung ((vgl. 33) und 30)) unter Berücksichtigung der verschiedenen Dimensionen) gezeigt, daß die Größenordnung der Vereinigungsgeschwindigkeit der Atome gar nicht groß zu sein braucht gegen die Zerfallsgeschwindigkeit der Moleküle. Man müßte also z. B. für Jodwasserstoffbildung und -Zersetzung anstatt der beiden ausreichend glatten Reaktionen zweiter Ordnung eine Gruppe simultaner Differentialgleichungen einführen; das aber bedeutet einstweilen keine Vereinfachung, sondern eine größere Schwierigkeit.

Auch die Theorie von Trautz ist zuerst für ideale Gase abgeleitet. Man setzt voraus, daß die Reaktion zwischen solchen nach dem Schema 1) verlaufe und den Gleichungen 2) und 21) gehorche. Von der Möglichkeit von 20) sei zunächst abgesehen. In 21) wird die Wärmetönung als Temperaturfunktion eingeführt:

$$Q=Q_0+\Sigma n\int_0^T c_v dT-\Sigma n'\int_0^T c_v dT \qquad 37)$$

Darin bedeutet Q_0 die Wärmetönung bei T=0, Q die bei T und c_v die Molarwärme bei konstantem Volum. Die Summe mit dem Index n bezieht sich auf die Stoffe der Hinreaktion, die mit n' auf die der Gegenreaktion. Jede setzt sich additiv zusammen aus den mit den zugehörigen aus 1) ersichtlichen Molekularkoeffizienten multiplizierten Molarwärmenintegralen, deren jedes wieder den Gesamtwärmeinhalt von 1 Mol des betreffenden Gases bei T bedeutet. Der Anteil von Q, der aus den Molarwärmenintegralen besteht, läßt sich also, wie 37) zeigt, schon zerlegen in einen Teil, der nur von den Eigenschaften der Stoffe der Hinreaktion und einen anderen, der nur von den Eigenschaften der Stoffe der Gegenreaktion abhängt.

Ein weiterer Fortschritt ist auf diesem Weg nur durch Zerlegung von Q_0 in zwei derartige Ausdrücke zu bewirken.

Rein mathematisch kann man Q_0 auf unendlich viele Weisen additiv zerlegen. Also sind physikalische Ueberlegungen nötig. Da auch Q_0 als eine Differenz zweier Größen erscheinen muß, so bedeutet das, daß man Q_0 als den Unterschied zweier Energiemengen aufzufassen hat:

$$-(q_0-q'_0)=Q_0 \qquad 38)$$

Dieser Unterschied muß positiv sein. Zwar kann man sich nach dem ersten Hauptsatz die Reaktion über beliebige Zwischenstoffe geleitet denken, aber chemisch sind die Mannigfaltigkeiten, vollends bei den-

jenigen einfachen Gasreaktionen, die man gemessen hat oder überhaupt messen kann, im allgemeinen gar nicht zahlreich. Man kann auch Zwischenstoffe annehmen, die chemisch nicht mehr als Individuen definiert sind, also etwa Stoffe mit in gewisser Weise gelockerten Bindungen. Aber diese Vorstellungen haben sich im einzelnen noch nicht so präzisieren lassen, daß man von vornherein damit rechnen kann. Deshalb werden Zwischenvorgänge mit chemisch definierten Zwischenstoffen vorzuziehen sein.

Ein Beispiel mag die Zahl der Möglichkeiten erläutern. Die Reaktion:

$$H_2 + J_2 = 2HJ \qquad 39)$$

für die Bodenstein das Massenwirkungsgesetz bestätigt fand, kann man über folgende Zwischenstufen geleitet sich denken:

H_2 kann übergehen in $H + H$
J_2 kann übergehen in $J + J$ oder in $-J=J-$.

Eine definierte Lockerung von Bindungen kann man sich vorstellen, indem man etwa jeweils ein Elektron vom Molekül sich ablösend sich denkt. Der Abdissoziation jedes Elektrons wird eine bestimmte Wärmetönung entsprechen. Wenn das Elektron in den neuen Atomverband wieder eintritt, ist sein vorübergehendes Entweichen nur eine Zwischenreaktion gewesen.

Die reziproke Reaktion, den Zerfall von 2HJ, kann man sich so vorstellen, als ob er unmittelbar stattfände oder über H_2J usw. Viele Möglichkeiten liegen also bei solchen einfachen Gasreaktionen überhaupt nicht vor. Damit ist nur noch eine geringe Mehrdeutigkeit der Zerlegung von Q_0 zu berücksichtigen. Welche in jedem Fall anzunehmen ist, das ist auf Grund chemischer Erwägungen zuerst abzuschätzen und dann durch Nachrechnung zu prüfen. Das ist dann ganz das gleiche Vorgehen, wie wenn man die kinetische Reaktionsgleichung für einen gemessenen Vorgang sucht. Man legt dort eine Annahme zugrunde, rechnet mit ihr und ersetzt sie, wenn man zu keinen Konstanten gelangt, durch eine andere, die zu Konstanten führt. In dem hier betrachteten Fall ist aber zuerst noch nachzuweisen, ob eine solche Annahme von Zwischenstoffen zulässig und wenn, ob sie auch fruchtbar ist d. h. zu einer experimentell prüfbaren Formel führt. Die Untersuchung darüber läßt sich so anstellen:

Nimmt man an, daß die Reaktion über die freien Atome verlaufe, dann ergibt der erste Hauptsatz für 39):

$$Q_0 = -q_{0_{H_2}} - q_{0_{J_2}} + 2q_{0_{HJ}} \qquad 40)$$

Die q_0 sind die Zerfallswärmen der durch die angehängten Indizes bezeichneten Molekülarten in Atome, alle gerechnet bei $T=0$.

Also muß

1. die Zwischenstufe für die Stoffe der Hinreaktion und für die der Gegenreaktion identisch sein.

2. Alles muß über den Zwischenstoff reagieren. Dieser muß, wo er bei dem Vorgang in dieser Rolle auftritt, auch quantitativ verschwinden und zwar in aller Strenge. Würde er nämlich dabei in merklicher Konzentration auftreten, so wäre für seine Reaktion eine besondere Differentialgleichung aufzustellen, ebenfalls von der Form 2, die mit der Reaktionsgleichung, die im übrigen betrachtet wird, simultan gälte, aber damit wäre zur Deutung von k nicht ein Schritt getan. Sofern man jetzt annimmt, daß zwischen dem Zwischenstoff einerseits und seinen beiden „Seitenstoffen" andererseits ein Gleichgewicht möglich sei, widerspricht die Forderung quantitativer Reaktion der Thermodynamik. Hier liegt der Kernpunkt der Ableitungen. Es wird gar nicht angenommen, daß der Zwischenstoff je Gelegenheit habe, mit den „Seitenstoffen" ins Gleichgewicht zu kommen. Vielmehr ist der Vorgang so gedacht:

Alle Moleküle haben verschiedene Geschwindigkeiten, entsprechend dem Maxwellschen Verteilungsgesetz. Daher werden nur manchmal Zusammenstöße von Molekülen so stattfinden, daß ein neues entstehen kann. In diesem Punkt liegt eine weitere Verschiedenheit gegenüber der Krügerschen Theorie. Der Vorgang der Reaktion ist so zu denken, daß beim Zusammenstoß so viel kinetische in innere Energie übergeht, daß der Bindungsverband der zusammentreffenden Moleküle zerrissen und dabei der Zwischenstoff hervorgebracht wird, der nun nach Art eines Explosivstoffs — er ist wegen der großen inneren Energie, die bei seiner Entstehung latent wurde, sehr reich an verfügbarer Energie — auseinandergeht zu den Reaktionsprodukten. Da es sich aber hierbei nur um ein Molekül handelt, so bleibt nur die Möglichkeit, daß es ganz oder gar nicht zerfällt (vgl. Bedingung S. 518). Entstand der Zwischenstoff überhaupt als solcher, so muß er auch zerfallen.

Ferner ist zu rechtfertigen, weshalb man nicht q, sondern q_0 in diese Rechnung einführt. q_0 hat einen einfacheren physikalischen Inhalt als q. Denn in letzterem ist noch der ganze Wärmeinhalt, also die ganze Bewegungsenergie des Moleküls enthalten. Diese Energie stammt nur aus der äußeren und inneren Bewegung, die das Molekül entsprechend den kinetischen Vorstellungen besitzt und die nach denselben Vorstellungen

nach Wahrscheinlichkeitgesetzen um Mittelwerte sich gruppieren. Ein Teil davon, die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle definiert die Temperatur des Gases, womit gleichzeitig gesagt ist, daß die Geschwindigkeit und damit (in verdünntem Gas) auch die Stoßhäufigkeit proportional der Wurzel aus der Temperatur ansteigt. Dies also ist auch in den spezifischen Wärmen enthalten. Die Größen, die aus q entfernt wurden, um q_0 zu erhalten, sind Mittelwertsgrößen, auf die demgemäß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik anwendbar ist. q_0 dagegen ist frei von allen Mittelwertsgrößen, frei von allen nur von Bewegung der Moleküle herrührenden Einflüssen und stellt so eine rein chemische Größe und zwar eine Energiemenge (nicht eine nur mit Hilfe des Temperaturbegriffs definierbare Wärmemenge) dar, im Gegensatz zu dem durch physikalische Größen getrübten q. q_0 wird bei der Bildung des Zwischenstoffs bestritten aus dem Inhalt der Moleküle an solcher Energie, die aus ihrer (äußeren oder inneren) Bewegung stammt. q_0 ist das Minimum an Energie, das aufzuwenden ist, damit der Zwischenstoff überhaupt entstehen kann. Es kommt dabei keineswegs auf einen bloßen Grenzwert der fortschreitenden Bewegung an, vielmehr ist die innere Energie das einzig maßgebende. Das wird anschaulich, wenn man bedenkt, daß an der Stelle, wo eben der Zwischenstoff entstanden ist, unmittelbar vor seinem Zerfall jede Bewegung fehlen kann, ohne daß dadurch der Thermodynamik widersprochen würde, die sich für so kurze Zeiten nur auf Gebilde aus sehr vielen Molekülen anwenden läßt. Wollte man q in die Rechnung einführen, wo würde das bedeuten, daß dem Zwischenstoff noch ein definierter Mittelwert der kinetischen Energie, also noch eine Temperatur zukäme. Dazu aber liegt kein Grund vor, wenn man nur momentane Existenz des Zwischenstoffs annimmt. Vielmehr ist die Temperatur in einer Reaktionsstelle nicht mehr definiert, so daß dort nur noch der erste Hauptsatz gilt und der zweite versagt. Daher ist Wärmeinhalt und spezifische Wärme des Zwischenstoffs in der Reaktionsstelle nicht mehr definiert. Die Thermodynamik bestimmt also nur noch die Häufigkeit der Reaktionsmomente. Damit nun selbst in nächster Nähe des absoluten Nullpunkts noch eine Reaktion und damit ein Gleichgewicht möglich sei unter intermediärer Entstehung des Zwischenstoffs, dazu ist nötig, daß der letztere von beiden Seiten der Reaktion aus endothermisch gebildet wird.

Daher ist q_0 stets positiv. Schon in Anlehnung an das van't Hoff-Le Chateliersche Prinzip wird man vermuten dürfen, daß beim Zusammenstoß kinetische Energie gespeichert werden wird und daß dies bei höheren Temperaturen des Gasgemisches in um so höherem Maße der Fall sein wird, weil hier stärkere Zusammenstöße häufiger sind. Es ist vom chemischen Standpunkt aus nicht einzusehen, warum alsdann doch stets der gleiche Zwischenstoff entstehen sollte und nicht vielmehr ein noch mehr endothermischer, als bei tieferen Temperaturen. Es werden also, wie man sich ausdrücken kann, immer endothermischere Reaktionswege beschritten. Jede partielle Reaktion setzt sich nach dieser Vorstellung aus einer Anzahl (wegen der Maxwellschen Verteilung) untrennbarer Einzelreaktionen zusammen, deren relative Anteile durch das herrschende Verteilungsgesetz (das nicht das gewöhnliche Maxwellsche zu sein braucht) und durch die chemische Natur der reagierenden Moleküle bestimmt gedacht werden. Der Einfachheit halber sei zunächst eine partielle Reaktion betrachtet, die mit ausreichender Genauigkeit als nur einem einzigen Reaktionsweg folgend angesehen werden darf.

Dann ist auch das dabei entstehende Gleichgewicht durch zwei reziproke Einzelreaktionen bestimmt. Gleichung 21) nimmt dann die Form an:

$$\frac{d\ln k'}{dT} - \frac{d\ln k}{dT} = \Sigma n_2 \frac{q_0}{RT^2} - \Sigma n_1 \frac{q'_0}{RT^2} - \Sigma n_2 \left(\frac{\int_0^T c_v dT}{RT^2}\right) + \Sigma n_1 \left(\frac{\int_0^T c_v dT}{RT^2}\right) \tag{41}$$

Diese Gleichung läßt sich in zwei zerlegen, deren eine nur die Eigenschaften der Stoffe der Hinreaktion, deren andere nur die der Stoffe der Gegenreaktion enthält. Daher ist, wenn von jetzt ab nur die eine der beiden symmetrischen partiellen Gleichungen angeschrieben wird und die Indizes weggelassen werden:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \Sigma m \frac{q_0}{RT^2} - \Sigma m \frac{\int_0^T c_v dT}{RT^2} \tag{42}$$

Darin ist Σm stets symbolisch die Summe der mit den entsprechenden Molekularkoeffizienten multiplizierten Größen, die unter dem Summenzeichen stehen. Für die Größe $\Sigma m q_0$ kann man den Namen Statusnascens-Energie benützen. Er trifft am besten den Sinn dieser Größe. Im Zähler des zweiten Glieds von 42) steht die Summe der Wärmeinhalte der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

Bei der Integration dieser Gleichung tritt eine Integrationskonstante auf, die wegen des Nernstschen Wärmetheorems jedenfalls die Σmi enthalten muß, wo i die Integrationskonstante bedeutet, die bei der Integration der Clausiusschen Formel für die Sättigungskonzentration eines Dampfes sich ergibt. Diese Dampfdruckintegrationskonstanten (genauer Sättigungskonzentrationsintegrationskonstanten) der Stoffe der reziproken, der Gegenreaktion also, können in dieser bei Integration von 42) erscheinenden Integrationskonstante nicht enthalten sein; denn sie ist eine Funktion von Stoffen, die zu Beginn der Reaktion noch gar nicht zugegen sind. Man kann auch zuerst die Integration der Gleichung 21a) sich vorgenommen denken. Dabei erscheint eine Konstante, die nur aus den Dampfdruckintegrationskonstanten besteht. Der Anteil, der die Eigenschaften der Stoffe der Hinreaktion enthält, wird beim Zerlegen des Ausdrucks für lnK in 2 Teile der Konstanten ln k zugeordnet und der mit den Eigenschaften der Stoffe der Gegenreaktion dem ln k'. Bei der Integration von 42) kann jedoch die Integrationskonstante nicht bloß aus den Dampfdruckintegrationskonstanten bestehen, wie eine Dimensionsbetrachtung lehrt, mindestens ist das nicht für beliebige Maßeinheiten möglich. Die Dimension einer Konstanten für eine Reaktion n-ter Ordnung ist:

$$t^{-1}\,C^{1-n} \qquad 43)$$

Darin ist C eine Konzentration, also von der Dimension ml^{-3}. Die Größe $-\Sigma$mi, die in der Integrationskonstante in 43) enthalten sein muß, hat die „Dimension"

$$\ln(C^{-n}) \qquad 44)$$

Also hat die reine, d. h. von $-\Sigma$mi durch Subtraktion befreite kinetische Integrationskonstante von 42) die „Dimension":

$$\ln(t\,.\,C^{-1}) \qquad 45)$$

oder wenn man die integrierte Formel in Exponentialform schreibt:

$$k = \varkappa e^{-\Sigma m\left(\frac{q_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2}\int_0^T c_v dT + i\right)} \qquad 46)$$

Darin hat nun $\varkappa$, die kinetische Integrationskonstante, nur noch die Dimension einer chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Sie soll nach den gemachten Voraussetzungen weder die Temperatur, noch irgendeine chemische Größe, noch die Reaktionsordnung enthalten. Daher kann man sie als die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnen. Sie muß, weil von gleicher Dimension, für alle verschiedenen Reaktionen vergleichbar sein und ihre eventuelle Verschiedenheit wird nur nur noch auf Molekülgröße und derartige Faktoren zurückzuführen sein.

Rein formal ist es denkbar, daß außer der Integrationskonstante auch noch eine Temperaturfunktion auftritt bei der Integration. Diese hat zunächst nur die Bedingung zu erfüllen, für Reaktion und Gegenreaktion jeweils identisch zu sein. Eine solche Temperaturfunktion ist bereits besprochen worden (vgl. F in Gleichung 20). In der kinetischen Isochorengleichung würde dies F in 21) bezw. 42) in der Form $-\frac{d\ln F}{dT}$ vorkommen.

Nach den Voraussetzungen, die bei der hier entwickelten Theorie gemacht wurden, hat aber F außer der genannten, noch eine ganze Anzahl anderer Bedingungen zu befriedigen. Zuerst einmal muß der eben genannte Differentialquotient eine Summe von Stofffunktionen sein, wie aus der gaskinetischen Unabhängigkeit der Bestandteile eines reagierenden Gases folgt. Es muß also sein:

$$-\frac{d\ln F}{dT} = n_1 f_1(T) + n_2 f_2(T) + \ldots \qquad 47)$$

Die Temperaturfunktion muß sich für das Gleichgewicht herausheben bis auf einen etwaigen konstanten Proportionalitätsfaktor und dieser muß nach dem Nernstschen Wärmesatz gleich 1 sein. D. h. es muß die Beziehung gelten:

$$n_1 f_1(T) + n_2 f_2(T) + \ldots = n'_1 f'_1(T) + n'_2 f'_2(T) + \ldots \qquad 48)$$

Hier beziehen sich die gestrichelten Größen einfach auf die Gegenreaktion, die f' bedeuten nicht etwa Ableitungen von f.

Reziproke Reaktionen haben die Atomzahl gemeinsam und die Summe der mit den entsprechenden Molekularkoeffizienten multiplizierten Molekulargewichte. Also ist, wenn man mit M die entsprechenden Molekulargewichte bezeichnet:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots = n'_1 M'_1 + n'_2 M'_2 + \ldots \qquad 49)$$

Nimmt man f jetzt als eine individuelle Stoffunktion an, so muß man wohl eine sehr verwickelte und spezielle und demgemäß hypothetische Formel für f(T) annehmen, wenn man sich nicht des Ausdrucks bedienen will:

$$f_a(T) = M_a \varphi(T) \qquad 50)$$

Darin ist M_a das Molekulargewicht des Stoffs a und $\varphi(T)$ eine für alle Stoffe identische Temperaturfunktion. Ein Versuch, etwa $\sqrt{T:M}$ einzuführen, widerspricht dem Nernstschen Theorem und ist demgemäß nicht annehmbar. Eine physikalische Bedeutung der Größe $\varphi(T)$ ist nun einstweilen nicht zu erkennen, so daß sich die Frage erhebt, ob man dieses ungedeuteten oder von keiner theoretischen Ueberlegung geforderten Glieds nicht entraten kann, ohne mit der Erfahrung in Widerspruch zu geraten. Und da findet sich, daß man schon bei Annahme von zwei oder höchstens drei verschiedenen gleichzeitig beschrittenen Reaktionswegen, also durch Uebereinanderlagerung mehrerer verschiedener Exponentialfunktionen der Temperatur, von denen jede ihre bestimmte physikalische und chemische Bedeutung hat, das Material vollkommen darzustellen imstande sein wird. Die verschiedenen Reaktionswege leisten nicht nur numerisch das gleiche, wie die mögliche unbekannte Temperaturfunktion, sondern sie haben noch den, nicht hoch genug einzuschätzenden Vorzug, physikalisch gedeutete Größen zu sein, während F zurzeit nicht besser als der Koeffizient einer Interpolationsformel und bloß formale Möglichkeit ist. Man könnte von der Integration des zweiten Hauptsatzes ähnliches sagen. Sie führt zu einer Temperaturfunktion, die zunächst ganz willkürlich ist, wenn sie nur linear ist. Nach dem Nernstschen Theorem ist sie für feste und flüssige Stoffe gleich 0.

Vielleicht kann sich später herausstellen, daß F nicht immer gleich 1 ist. Das wird dann nicht bedeuten, daß die oben abgeleiteten Gleichungen falsch, sondern nur, daß sie um eine additive Größe $-\frac{d\ln F}{dT}$ in der Differentialformel 42) zu verlängern sind.

Da sich die Arrheniussche Formel 23) weitgehend bewährt hat, so ist nicht einmal zu erwarten, daß man im allgemeinen mehrere Reaktionswege in die Rechnung einführen muß und demgemäß ist auch diese Frage noch nicht brennend.

Zum Schluß sei noch betont, daß die Auffassung des Zwischenstoffs als eines mit den Seitenstoffen nach thermodynamischen Gesetzen reagierenden Stoffs keinen Schritt weiterführt und nur die Gleichgewichtskonstante durch einen Quotienten zweier anderer Gleichgewichtskonstanten ersetzt, zur Aufklärung des Baus einer Geschwindigkeitskonstante also nichts beiträgt.

Formel 46) soll im weiteren umgeformt, verallgemeinert und am Zahlenmaterial geprüft werden. Sie zeigt, daß Reaktionen höherer Ordnung ceteris paribus langsamer verlaufen, als solche niederer Ordnung. Denn der negative Exponent wird mit der Reaktionsordnung wachsen. Man sieht dies besser, wenn man eine Annäherungsformel benützt, die sich ergibt, falls man für die Molarwärme den Wert 3 bis 4.5 einsetzt und für i den Wert 1,1. Dann ist:

$$\log k = \log \varkappa - \frac{\Sigma m q_0}{4{,}571 . T} - \Sigma m\, 2{,}5 \log T - \Sigma m . 1{,}1 \qquad 51)$$

Beim Ansetzen der allgemeinen Formel tritt das nicht so hervor, da hier die verschiedenen Reaktionswege zu berücksichtigen sind:

$$k = \varkappa \Sigma \left(e^{-\Sigma \frac{m q_0}{RT} - \Sigma m \int \frac{dT^2}{RT} \int c_V dT \quad \Sigma m i} \right) = \Sigma k \qquad 52)$$

worin für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k die Gleichungen gelten müssen:

$$k = \frac{k_\alpha + k_\beta + \ldots}{k'_\alpha + k'_\beta + \ldots} = \frac{k_\alpha}{k'_\alpha} = \frac{k_\beta}{k'_\beta} = \ldots \qquad 53)$$

damit die Thermodynamik nicht verletzt wird. Die Indizes α, β.. beziehen sich jeweils auf eine Gesamtreaktion, die einem gegebenen Reaktionsweg folgt. Meist genügt es, nur mit einem Reaktionsweg zu rechnen. Das soll im folgenden geschehen.

Bildet man den Temperaturkoeffizienten, so bekommt man prüfbare Ausdrücke.

$$G = \frac{k_{T+dT}}{k_T} = e^{\Sigma \frac{m}{R} \left(q_0 \frac{dT}{T^2} - c_0 \ln \frac{T + dT}{T} - \frac{c_1}{2} dT \right)} \qquad 54)$$

Darin sind die Molarwärmen als lineare Temperaturfunktionen betrachtet, um die Integration zu vereinfachen. Man findet für endliche Temperaturunterschiede:

$$G_{1,0} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_0}} = e^{\frac{m q_1}{R} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right) - \Sigma m \frac{c_0}{R} \ln \frac{T_1}{T_0} - \Sigma m \frac{c_1}{R} (T_1 \quad T_0)} \qquad 55)$$

Aus 55) kann man einen merkwürdigen Schluß ziehen. Der Temperaturkoeffizient ist nur dann größer als 1, wenn:

$$\Sigma m q_0 > \Sigma m \int_0^T c_v dT \qquad 56)$$

Im umgekehrten Fall ist er ein echter Bruch. Die Formel läßt in jedem Fall voraussehen, daß bei ausreichend hoher Temperatur jede Reaktion in ein Gebiet kommen muß, wo sie durch weitere Steigerung der Temperatur nur verlangsamt wird. Umgekehrt folgt daraus, daß in einem gegebenen Temperaturintervall eine bestimmte Klasse von Reaktionen vorwiegen werden, nämlich solche, die sich durch einen geeigneten Wert von $\Sigma m q_0$ auszeichnen. Dies führt sogleich dazu, bei Kenntnis der Zusammensetzung und Temperatur eines selbstleuchtenden Weltkörpers auf die dort vorwiegenden Reaktionen zu schließen.

Danach liegt es nahe, den Vorgang einer chemischen Reaktion rein chemisch und ganz unthermodynamisch zu betrachten. Es ist eine alte chemische Vorstellung, daß ein chemischer Stoff oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr bestehen kann und daß der Stoff oberhalb dieser Temperatur sich überhaupt gar nicht bildet. Man kann sich kinetisch veranschaulichen, weshalb diese Vorstellung falsch ist, wenn man bedenkt, daß die Temperatur durch einen Mittelwert der verschiedensten kinetischen Energien und damit auch durch einen Mittelwert von Geschwindigkeiten definiert ist, so daß also alle möglichen Geschwindigkeiten im Gebilde vertreten sind. Diese wieder bestimmen zusammen mit den inneren Eigenschaften der Moleküle die Verteilung der Einzelwerte der inneren Energie auf die einzelnen Moleküle. Jetzt ist der dauerhafte Kern der alten Vorstellung zu erkennen, der in der hier entwickelten Theorie enthalten ist. Man stellt sich nämlich jetzt vor, daß oberhalb eines gewissen Schwellenwertes der inneren Energie ein Molekül einer gegebenen Art durchaus nicht mehr existenzfähig ist. Dieser Grenzbetrag der inneren Energie kann eventuell erst im Augenblick vor dem Zerfall des Moleküls ihm durch einen Zusammenstoß zugeführt sein oder es kann durch Absorption von Strahlung im System den Betrag überschritten haben. Jedesmal, wenn ein Molekül den betreffenden Betrag überschreitet, der für eine gegebene Molekülart einen festen Wert hat, zerfällt es. So tritt an die Stelle einer Temperaturschwelle eine Schwelle der inneren Energie. Bei sehr hohen Temperaturen wird nun zwar die Bildung neuer Moleküle stattfinden können, aber sie werden schon im Moment der Entstehung oftmals wieder zerfallen, weil die chemischen Anziehungskräfte gegen die lebhafte innere Bewegung im Molekül nicht ausreichend viel ausmachen. Dies steht alles im Einklang mit physikalischen und chemischen Erfahrungen. Bedenkt man, daß für die inneren Energien ein ähnliches Verteilungsgesetz gilt, wie das Maxwellsche (ob die Energie stetig oder nach Quanten verteilt ist, ist in diesem Zusammenhang gleichgültig), so ergibt sich wegen des stationären Gleichgewichts zwischen diesen beiden Verteilungen, daß nur in einem gewissen günstigen Intervall von inneren Energien eine Reaktion nach einem gegebenen Reaktionsweg stattfinden kann und daß in anderen Intervallen ein anderer Weg beschritten werden wird. Dieser Weg aber wird um so mehr endothermisch sein, je heftiger die Stöße, je höher also die Temperatur des ganzen Systems. Der Grad der Stabilität der Moleküle wird außer von der Temperatur noch von der Konstitution der Moleküle abhängen und somit wird, wenn die hier ausgeführte Theorie ausreicht, diese Stabilität mit ihrer Hilfe zahlenmäßig festgelegt werden können. Damit aber wird aus der qualitativen eine quantitative Stereochemie. Man wird gerade darin einen Vorzug dieser Ableitungen erblicken dürfen, daß sie den Anschluß an die Stereochemie zu gewinnen und so diese mit der thermodynamischen Betrachtung zu verschmelzen suchen.

Löst man 55) nach $\Sigma m q_0$ auf, so ist:

$$\Sigma m q_0 = \frac{T_1 T_0}{T_1 - T_0} \Big(R \ln G_{1.0} + \Sigma m \Big(c_0 \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{c_1}{2} (T_1 - T_0) \Big) \qquad 57)$$

Auf der rechten Seite stehen hier nur meßbare Größen. Zwar ist es ungünstig, daß die Formel nur einen Reaktionsweg vorsieht und deshalb ist zu erwarten, daß die so berechneten Status-nascens-Energien mit steigender Temperatur durchweg wachsen werden. Hat man für nicht zu weite Temperaturbereiche, worin jenes Wachstum nicht merklich ins Gewicht fällt, $\Sigma m q_0$ berechnet, so bildet man das Mittel der dafür erhaltenen Werte und setzt ihn in die nach $\varkappa$ aufgelöste Gleichung 46) ein, die für solche c_v, die lineare Temperaturfunktionen sind, die einfache Form hat:

$$k = \varkappa . e^{-\Sigma \frac{m q_0}{RT} - \Sigma \frac{m c_0}{R} \ln T - \Sigma \frac{m c_1 T}{2R} - \Sigma m i} \qquad 58)$$

So ergibt sich der Betrag von $\varkappa$. Auch diese Größe muß konstant sein. Weist sie

in der Tat keine großen Schwankungen auf, so ist das nicht erstaunlich, weil sie eine bereits durch Mittelnahme in q_0 korrigierte Größe ist. Berechnet man sie aber für verschiedene chemische Reaktionen, so ist es unwahrscheinlich, daß ihr Zahlwert dabei wesentlich verschieden ausfällt. Denn sie muß stets für reziproke Reaktionen identisch sein und weil es zahlreiche reziproke Reaktionen verschiedener Ordnung gibt, so kann ihr Zahlwert nicht allgemein für Reaktionen verschiedener Ordnung verschieden sein. Also kann man überhaupt aus Mangel an noch nicht berücksichtigten Veränderlichen einstweilen keine vernünftige Ursache dafür angeben, weshalb $\varkappa$ überhaupt für verschiedene Reaktionen noch wesentlich verschieden sein soll.

Es sollen jetzt einige Zahlenbeispiele berechnet werden, um den Grad der Uebereinstimmung mit der Erfahrung zu beleuchten. Naturgemäß können es nicht viele sein, denn die Rechnungen sind nur auf Gasreaktionen anwendbar und man kennt an Gasreaktionen mit kinetisch klarem Reaktionsverlauf bis jetzt erst die folgenden:

$$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$$
$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$$
$$2NO \rightarrow N_2 + O_2$$

und einigermaßen:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Außerdem sollen noch die Reaktionen:

$$J_2 \rightarrow 2J$$
$$2J \rightarrow J_2$$

betrachtet werden, die sich beide als unmeßbar rasch erwiesen haben und endlich die Reaktion:

$$PH_3 \rightarrow (P + 3H)$$

die überhaupt gar keine Gasreaktion im homogenen System ist, sondern sich an der Gefäßwand in einer Adsorptionsschicht abspielt, und gar nicht durch chemische Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern durch Adsorptionserscheinungen und Diffusionsgeschwindigkeiten in ihrer Geschwindigkeit bestimmt ist.

1. Zerfall von 2 H J. Die Werte von i und c_v sind annähernd bekannt. q_0 stieg mit der Temperatur, wie erwartet, schwach an (von 23 609 auf 26 928 cal.) und der Mittelwert davon war 25 672 cal. So ergibt sich aus 58) unter Benützung der Messungsergebnisse von Bodenstein:

$$\log k = 27{,}98949 - 5{,}07236 \log T - \frac{11220}{T} \qquad 59)$$

Wie gut diese Formel das Material darstellt, zeigen die folgenden Zahlen:

T	k ber.	k beob.
781	0,0893	0,1059
716	0,00689	0,00670
700	0,00338	0,00310
683	0,00153	0,00137
666	0,000662	0,000588
647	0,000245	0,000230
629	0,0000903	0,0000809
575	0,00000301	0,00000326

Da Geschwindigkeitskonstante im allgemeinen 10—15 % Fehler enthalten, so ist die Uebereinstimmung vollkommen. Es fand sich als Mittelwert für

$$\varkappa = 5{,}4 \cdot 10^{32} \text{ g-Mol pro ccm und sec} \qquad 60)$$

An der enormen Größe von $\varkappa$ ist z. T. die Wahl der Einheit schuld, andererseits scheinen darin Größen enthalten zu sein, die bewirken, daß molekulare Dimensionen im Nenner auftreten. Doch ist darüber noch nichts entschieden. Die Uebereinstimmung mit der Erfahrung ist zwar ausgezeichnet, aber die Formel von Arrhenius leistet bei geeigneter Wahl der Konstanten etwa dasselbe. Aber während sie ungedeutete und ganz beliebig anpaßbare Konstante enthält, sind die Größen in den hier entwickelten Formeln alle physikalisch gedeutet und außerdem ist der Zahlwert der Konstanten jetzt nicht mehr beliebig anpaßbar, sondern der Ausdruck, der die Molarwärmen enthält, ist durch ihre Werte vollkommen vorher bestimmt.

2. Bildung von 2 H J aus $H_2 + J_2$. Für $\Sigma m q_0$ ergab sich aus Bodensteins Messungen der Mittelwert 47 477 cal. Die Einzelwerte schwankten zwar mehr als beim vorigen Beispiel, aber der Gang mit der Temperatur war geringer. Das deutet darauf hin, daß hier die Annahme nur eines Reaktionswegs noch besser zutrifft und daß deshalb der hier gewonnene Wert

$$\varkappa = 1{,}3 \cdot 10^{35} \text{ g-Mol pro ccm und sec.} \qquad 61)$$

genauer sein wird. Darin, daß die Zahlen in 60) und 61) vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, kann man keinen Beleg für die hier entwickelte Theorie, sondern nur einen für das Nernstsche Theorem sehen, denn nur dieses bewirkt die Gleichheit der $\varkappa$ für reziproke Reaktionen, mit der die vorliegende Theorie nichts zu tun hat.

Daß auch hier die Uebereinstimmung mit der Erfahrung sehr gut ist, zeigt die Tabelle, worin die berechneten Werte mit Hilfe der Formel:

$$\log k = 30{,}36555 - 5.70953 \log T - \frac{10375}{T} - 0.000075\, T \qquad 62)$$

gewonnen sind.

T	k ber.	k beob.
781	3,21	3,58
716	0,332	0,375
700	0,177	0,172
683	0,0872	0,0659
666	0,0414	0,0379
647	0,0171	0,0140
629	0,00700	0,00676
599	0,00139	0,00146
575	0,000333	0,000353
556	0,0000979	0,000119

3. Zerfall von 2NO. Er ist bei sehr hohen Temperaturen untersucht worden und hier kann man sich nach unseren Erfahrungen über die Stickstoffverbindungen eine ziemlich große Anzahl verschiedener Reaktionswege denken, die stark endothermischen Vorgängen entsprechen. Man wird also hier einen nicht unbeträchtlichen Gang in Σmq_0 nicht erstaunlich finden, wenn man der Berechnung nur einen Reaktionsweg zugrunde legt. In der Tat steigt Σmq_0 von 17 799 auf 39 897 cal. Ist es auch bedenklich, aus solchen Zahlen einen Mittelwert zu bilden, so ist es doch von Interesse, so wenigstens etwas über die Größenordnung von $\varkappa$ zu erfahren. Die Größe selbst wird allerdings sehr entstellt und zwar zu klein sein, weil sie von Σmq_0 beeinflußt ist. Man findet:

$$\varkappa = 2{,}2 \cdot 10^{30} \qquad 63)$$

Die Größenordnung der Konstanten ist also in der Tat auch bei dieser Reaktion noch immer die gleiche. Die Konstanz wird viel besser, wenn man die neuen Nernstschen Formeln für die Molarwärmen benützt. Dann fügt sich auch die Bildung von HBr und die von H_2S den genannten Formeln. $\varkappa$ wird dann rund 10^{30}. Es ist nun wichtig, daß man auch ganz andere Größenordnungen finden kann, wenn man die Rechnungen für solche Reaktionen durchführt, wo die Anwendung der hier entwickelten Theorie nicht mehr statthaft ist. Das zeigt das folgende Beispiel:

4. Zerfall von PH_3. Die Reaktion ließ sich nach dem Schema erster Ordnung berechnen. Aber dies ist (s. w. u.) kein Beweis dafür, daß die gemessene Geschwindigkeit durch chemische Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt war, denn eine Gleichung von der Form der Gleichung erster Ordnung erhält man auch, wenn es sich nur um Diffusionsgeschwindigkeiten handelt.

Und ferner wird auch das Anwachsen einer solchen durch Diffusionsvorgänge bestimmten Geschwindigkeit mit der Temperatur nach einem Exponentialgesetz erfolgen, ähnlich wie das in 58) angegebene. Auch die Verschiebung der Konzentrationen in der Adsorptionsschicht mit der Temperatur, welcher Faktor hier gleichfalls in Betracht kommt, geht nach einer Exponentialfunktion der Temperatur vor sich. Es ist also nicht zu verwundern, wenn man auch hier die Größe Σmq_0 annähernd konstant finden wird. Aber während diese Größe in den bis jetzt betrachteten Fällen und auch in diesem Fall hier sich ganz und gar aus den beobachteten Temperaturkoeffizienten ergab, ist das mit der Größe $\varkappa$ anders gewesen. Denn von dieser Größe läßt sich vermuten, daß sie keinen sehr großen Variationen unterliegt. Es fand sich das Mittel Σmq_0 zu 19 228. Dies ergibt für die Konstante:

$$\varkappa = 3.8 \cdot 10^{6} \qquad 64)$$

Da aber bei Anwendung zweier verschiedener Reaktionsgefäße für diese Reaktion sehr verschiedene Konstante erhalten werden, so steht fest, daß man es mit einer Wandreaktion in der Adsorptionshaut zu tun hat und folglich darf hier die Theorie gar nicht, außer zufällig, zutreffen, weil sie nur auf Reaktionen im homogenen Gassystem anwendbar ist.

5. Bildungsgeschwindigkeit von J_2 aus 2J. Messungen der Geschwindigkeit liegen, wie oben mitgeteilt wurde, noch nicht vor, doch ergab die Krügersche Theorie ganz bestimmte Werte für die Geschwindigkeiten. Daher sei auch mit der jetzt entwickelten Theorie der Ausdruck für k vorausberechnet. Die Werte für die Molarwärmen wurden schon erwähnt, ebenso die der chemischen Konstante i. Was ist hier als Status-nascens-Energie einzusetzen? Ein Zwischenstoff, der endothermisch aus den Jodatomen entsteht, läßt sich nicht angeben, wenn man nicht die dem Chemiker längst vertraute Vorstellung heranzieht, zu unterscheiden zwischen fertigen Stoffen und Stoffen im Status nascens. Man muß dazu Jodatome mit verschieden freien Bindungen sich vorstellen, mag man sich das als Ablösung von Elektronen denken oder irgendwie anders. Das Wie? ist hier ganz gleichgültig. Sowie man nur die Vorstellung selbst zugibt, folgt mit Notwendigkeit, daß zwischen den verschiedenen Formen der Jodatome doch nur sehr geringe Energieunterschiede sein können. Die Status-nascens-Energie, die für das gleiche Molekül, aber verschiedene Reaktionswege verschieden sein kann, wird also hier sehr klein sein. Ob sie einige cal. ausmacht oder gleich Null gesetzt wird, das ändert, wie man leicht sieht, das Zahlenergebnis nicht merklich. Deshalb kann man sie hier einfach gleich Null setzen. Das ist gerade ein Vorzug der hier abgeleiteten Formeln, daß man meist nur die Größenordnung der bisher nur durch Schätzung gewinnbaren Größen zu kennen braucht und nicht den

genauen Betrag. Setzt man die besprochenen Werte alle ein und macht zugleich die Voraussetzung, daß die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ für alle Gasreaktionen praktisch identisch ist, so wird:

$$\log k = 35 - \frac{11.76}{R} \log T - 0.57 \qquad 65)$$

Daß man hier die zweite Reaktionsordnung voraussetzt, ist deshalb erlaubt, weil chemisch nichts dagegen sprechen dürfte. Für T=1100 findet man:

$$k = 2{,}64 \cdot 10^{16} \text{ (Mole pro ccm)}^{-1} \text{ sec}^{-1} \qquad 66)$$

Dies stimmt innerhalb der Fehlergrenzen (die vor allem wegen r sehr weit sind) mit der Zahl in 30) aus Krügers Theorie überein. Geht man vom Druck des Jodatomdampfs gleich 1 Atm. aus und berechnet mit 11) und 66), wieviel Zeit gebraucht wird, bis beim Ausbleiben der Gegenreaktion alles bis auf 1 Promille umgesetzt wäre, so findet man:

$$t = 3{,}35 \cdot 10^{-11} \text{ sec} \qquad 67)$$

also eine unmeßbar große Geschwindigkeit, so daß der Erfahrung nicht widersprochen wird.

6. Zerfallsgeschwindigkeit von J_2. Hier ist die Prüfung der Theorie ganz frei von Willkür in Wahl der Größen und daher sehr scharf. Denn die Integrationskonstante muß wegen des Nernstschen Theorems die gleiche sein, die schon für die reziproke Reaktion benützt wurde, also 10^{35} und wegen des zweiten Hauptsatzes muß jetzt für q_0 die ganze Bildungswärme von J_2 aus 2J eingesetzt werden, denn bei der reziproken Reaktion wurde $q_0 = 0$ gesetzt. Daher wird $q_0 = 34\,340$ cal. Da auch die Molarwärme und die chemische Konstante für den Dampf bekannt sind, so ist alles vollkommen bestimmt. So ergibt sich:

$$\log k = 35 - \frac{34\,340}{4{,}571 T} - \frac{6{,}524}{R} \log T - 2{,}086 \qquad 68)$$

Daraus findet man die Umsatzzeit für die Reaktion von Atmosphärendruck aus bis nur noch 1 Promille übrig ist, für die Temperatur 1100 zu:

$$t = 5{,}48 \cdot 10^{-19} \text{ sec} \qquad 69)$$

und die Konstante ist

$$k = 1{,}24 \cdot 10^{16} \qquad 70)$$

also wieder ähnlich, wie man sie aus der Krügerschen Theorie erhält (vgl. 33). Der Unterschied von 5 Zehnerpotenzen kann auf die 2,5 Zehnerpotenzen Fehler, die in 70) und auf die 4 Zehnerpotenzen Fehler, die r in 31) enthalten kann, vielleicht zurückgeführt werden. Auch hier ergibt sich demgemäß die Reaktionsgeschwindigkeit unmeßbar groß, wie die Erfahrung fordert. Zugleich geben 67) und 69) ein anschauliches Bild des lebhaften chemischen Treibens, das hier im System herrscht und dasjenige bei der Esterbildung in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ungeheuer übertrifft.

7. Die Reaktion $2NO + O_2$. Das letzte Beispiel, das berechnet werden soll, ist dadurch von besonderem Interesse, daß der Temperaturkoeffizient dabei ein echter Bruch ist. Bodenstein fand, daß die Reaktion $2NO + O_2$ sich ziemlich glatt nach diesem Schema abspielt, mindestens nach dem Anfangsstadium und daß die Konstante — in welchem Maß sie gemessen wurde, ist nicht mitgeteilt — bei 0° ungefähr gleich 100 und bei 15° ungefähr gleich 70 ist. Diffusionsvorgänge usw. scheinen ohne Anteil zu sein bei der Reaktion, so daß sie als homogene Gasreaktion gelten darf. Man wird mittels Annahmen über simultane Reaktionen sicher auch eine Erklärung des Temperaturkoeffizienten finden können, aber es ist kein Zweifel, daß die hier entwickelte Theorie eine einfachere Erklärung liefert, wie auch mit ihr vorausgesagt wurde, nicht bloß, daß es Reaktionen mit echt gebrochenen Temperaturkoeffizienten geben müsse, sondern auch, daß dies sehr schnelle Reaktionen, eventuell unter Beteiligung endothermischer Stoffe sein müßten.[1])

Das ist um so bemerkenswerter, als man damals noch gar keine Reaktion mit echt gebrochenem Temperaturkoeffizienten kannte und es für ein allgemeines Gesetz galt, daß chemische Reaktionen durch steigende Temperaturen beschleunigt werden. Auch die Krügersche Theorie ließ gebrochene Temperaturkoeffizienten nicht vermuten, auch nicht für die Vereinigung von Atomen. Für letztere gibt die hier entwickelte Theorie ausnahmslos echt gebrochene Temperaturkoeffizienten und nicht etwa eine Unabhängigkeit von der Temperatur, wie von anderer Seite irrtümlich daraus geschlossen wurde und was auch recht unwahrscheinlich wäre.[2])

---

[1]) Diese Voraussage war die Antwort auf Bodensteins Frage an den Vortragenden (25. Mai 1909), ob gebrochene Temperaturkoeffizienten auf Grund der Theorie möglich seien. Bodenstein teilte seine Ergebnisse erst danach mit (veröffentlicht Z. f. Elektroch. 1910, S. 876 nach einem Vortrag am 29. Mai 1909).

[2]) O. Sackur, Z. f. Elektroch. **15**, S. 865. Chem. Zentralbl. **81**, I, S. 79, 1910.

Für die Reaktionsteilnehmer der Reaktion $2NO + O_2$ kennt man die Molarwärmen und die chemischen Konstanten. Die kinetische Integrationskonstante sei wieder 10^{35}. Chemische Ueberlegungen fordern, daß die Status-nascens-Energie klein sei, denn im NO sind fast freie Bindungen anzunehmen. Der Sauerstoff wirkt (vgl. u. a. Engler und Weisberg, Autoxydation), wenn er sich als ganzes Molekül anlagern kann, bekanntermaßen im allgemeinen ebenfalls sehr rasch, bedarf also nach der hier entwickelten Vorstellung nur geringer Status-nascens-Energie. Da die Summe der Wärmeinhalte der reagierenden Stoffe hier für T=300 4477,2 cal. ausmacht, so braucht $\Sigma m q_0$ nur kleiner zu sein, als dieser Betrag, dann erhält man den beobachteten gebrochenen Temperaturkoeffizienten. Dabei ist es von ganz geringem Einfluß, ob man $\Sigma m q_0$ mit einigen 100 cal. oder mit 0 cal. in die Rechnung einführt. Setzt man ihn etwa gleich 30, so wird

$$\log k = 35 - \frac{30}{1371,3} - 17,764 - 4,458 \qquad 71)$$

Daraus folgt nicht nur ein gebrochener Temperaturkoeffizient von etwa der beobachteten Größe, sondern auch der Zahlwert der Reaktionsgeschwindigkeit dürfte mit den Messungen von Bodenstein im Einklang stehen. Man erhält für die Zeit, die die Umsetzung braucht, wenn man von 0,01 Atmosphären Anfangsgesamtdruck der äquivalenten Mengen 99 % der Reaktion ablaufen läßt, etwa 13 Stunden, welcher Betrag nach oben und unten um gut 2 Zehnerpotenzen unsicher sein kann.

Beachtet man, daß die für den Jodzerfall aus der gleichen Theorie berechneten Zeiten um mehr als 20 Zehnerpotenzen sich unterscheiden und daß bei der Stickoxydoxydation Größe der Konstanten und des Temperaturkoeffizienten zugleich der Erfahrung wohl sehr nahe kommen, so wird man die Fehlergrenze nicht zu hoch finden und auch in diesem Fall eine Stütze der Theorie sehen.

Nachdem so gezeigt wurde, daß alle bis jetzt zur Prüfung verwendbaren Beispiele auch eine zufriedenstellende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment aufweisen, soll die allgemeine Grundformel noch so dargestellt werden, daß sie besonders einfach ist und in ihrer Form etwas an das Ohmsche Gesetz erinnert. Man hat schon früher, als ein Zusammenhang zwischen freier Energie und Reaktionsgeschwindigkeit aufgesucht wurde, die Vermutung aufgestellt, daß ebenso, wie die elektrische Stromstärke, so auch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit sich vielleicht darstellen ließe durch einen Ausdruck:

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Treibende Kraft}}{\text{Chemischer Widerstand}} \qquad 72)$$

Mag auch diese Form zunächst zu unzulässigen Ausdrücken geführt haben, und vielleicht nur eine ziemlich fernliegende Analogie gewesen sein, so gelingt es doch jetzt, die Formel 42) so umzuformen, daß sie fast die Gestalt von 72) bekommt. Setzt man die Reaktionsgeschwindigkeit einfach der freien Energie proportional, so muß man den chemischen Widerstand schon sehr verwickelt ad hoc definieren — die fragliche Definition ist bisher noch nie versucht worden —, um nicht in Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz zu kommen. Zwar ist für das Gleichgewicht die freie Energie, wie die Reaktionsgeschwindigkeit gleich 0. Aber für den Beginn einer Reaktion bei vollkommenem Fehlen der Stoffe der Gegenreaktion ergibt zwar das Massenwirkungsgesetz keinen unendlich großen Wert der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, wohl aber ein Ansatz, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit der freien Energie proportional gesetzt wird.

Benützt man dagegen 42), setzt es in 2) ein und betrachtet der Einfachheit halber nur eine nicht umkehrbare Reaktion — die Allgemeinheit wird dadurch nicht beschränkt — so ergibt eine einfache Umformung, daß für jedes Mol eines reagierenden Stoffs die „Aktivität“ sich definieren läßt durch:

$$\text{Aktivität} = \frac{C}{e^{i}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{q_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T c_v \, dT}} \qquad 73)$$

Darin ist der erste Faktor gleich der Konzentration des Stoffs bezogen auf die Sättigungsintegrationskonstante als Einheit, ein Ausdruck von auffallender Einfachheit und Durchsichtigkeit. Diesen Ausdruck mag man die treibende Kraft nennen. Daß alle diese „Kräfte“ nicht die Dimension dessen haben, was man sonst Kraft nennt, braucht kaum erwähnt zu werden. Die im Nenner des zweiten Faktors stehende Exponentialfunktion ist dann der chemische Widerstand. Die ganze Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Produkt von ebensoviel derartigen Faktoren, als Moleküle zugleich miteinander reagieren, also gleich der Reaktionsordnung. Vor dies Produkt dimensionsloser Größen tritt die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$. Weiter läßt sich die Analogie mit dem Ohmschen Gesetz bei der hier entwickelten Theorie nicht treiben. Sie wird auch gar nicht weit gehen können wegen der großen Verschiedenheit der beiden Vorgänge. Während die Widerstände der elek-

trischen Stromleitung außerhalb des Molekülbaus liegen, sind sie bei der chemischen Reaktion in diesem, u. a. m.

Die Erweiterung der gegebenen Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit auf Reaktionen in Lösungen ist erst für den Fall durchgeführt, daß sich die gelösten Stoffe gewissermaßen als gelöste Gase auffassen lassen, die dem Henryschen Gesetz gehorchen. Dann ist die Gleichgewichtskonstante gleich der für die Stoffe im Gaszustand, multipliziert mit einem Produkt von Henrykoeffizienten, das ganz die Form des thermodynamischen Massenwirkungsgesetzes hat, also:

$$\frac{\alpha^{n_1} \cdot \beta^{n_2} \ldots}{\alpha'^{n'_1} \ldots} \cdot K_{Gas} = K_{Lösung} \qquad 74)$$

Zerlegt man die Gleichgewichtskonstanten in die Geschwindigkeitskonstanten und zieht wieder alle auf die Stoffe der Hinreaktion bezüglichen Größen einerseits, alle auf die Stoffe der Gegenreaktion bezüglichen Funktionen andererseits zusammen — vollkommen, wie das bei den Gasreaktionen gezeigt wurde — so erhält man Ausdrücke, die alle wesentlichen Eigenschaften der bei Reaktionen in Lösungen gefundenen Geschwindigkeitskonstanten wiedergeben. Insbesondere findet man, daß cet. par. die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Lösungsmittel um so kleiner ist, je größer die Löslichkeit der Ausgangsstoffe im Lösungsmittel ist. Die Erfahrung hat das mehrfach bestätigt. So übt das Lösungsmittel Einfluß auf die Werte von k, der sich durch Aeußerung von Restvalenzen deuten läßt, die sich gegenüber dem Lösungsmittel geltend machen. Beobachtet man den umgekehrten Einfluß bei einem Lösungsmittel,so wird man darin keineswegs unbedingt einen Widerspruch gegen die Theorie zu sehen brauchen. Denn dies kann auch von anderen Einflüssen herrühren, etwa von der Veränderung der Moleküle durch das Lösungsmittel. Für Ionen als Reaktionsteilnehmer und für den Fall, daß man Verdünnungswärmen zu berücksichtigen hat, ist die Theorie noch nicht entwickelt. Doch kommt abgesehen von der möglichen Veränderung der Moleküle durch das Lösungsmittel beim Ausbau der Theorie für Lösungen kein neues Prinzip in Betracht, falls sich nicht hier der Faktor F, also ein Reibungsglied, als nötig erweisen sollte. Doch läßt sich darüber noch nicht entscheiden. Daß die Lösungswärme in der Geschwindigkeitskonstante für Lösungen eine Rolle spielen wird, wenn die Löslichkeit darin eingeht, bedarf wohl nicht der Erwähnung.

Selbst wenn diese Theorien der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit nur einen ersten Ueberblick geben sollten, so haben doch die darin angestellten Ueberlegungen die Möglichkeiten weitgehend eingeschränkt und zum erstenmal wurde durch die letzterwähnte Theorie ein Weg gewiesen, dem rein chemischen Begriff der Reaktionsfähigkeit allgemein einen quantitativen Inhalt zu geben und chemische Reaktionsgeschwindigkeiten quantitativ voraus zu berechnen.

4. Die Gesetze der homogenen adiabatischen Reaktionskinetik. Sie sind von Bredig zuerst abgeleitet worden und zwar unter der Voraussetzung, daß jeder adiabatisch sich abspielende chemische Vorgang sich betrachten läßt als zusammengesetzt aus unendlich vielen isotherm verlaufenden Reaktionen, deren jede bei einer anderen Temperatur stattfindet, als die gerade vorhergehende und die gerade folgende. Anstatt des durch die Reaktionswärme erzeugten stetigen Temperaturanstiegs wird ein stufenförmiger angenommen und dann der Grenzübergang durchgeführt zu unendlich kleinen Stufen. Jede solche Betrachtung wird nur dann möglich sein, wenn auch bei adiabatischem Vorgang die Gesetze der Verteilung der translatorischen und der inneren Energie der Moleküle noch die gleichen bleiben, mit anderen Worten, wenn der Vorgang nicht so rasch geht, daß die zur Definiertheit der Temperatur erforderlichen Mittelwerte keine Zeit mehr haben, sich einzustellen. Es ist unter dieser Einschränkung keine Ursache bekannt, die sich beim adiabatischen Vorgang als ein prinzipiell neuer Faktor betrachten ließe. Deshalb ist es eine rein mathematische Aufgabe, die Gleichungen für die adiabatischen Reaktionen abzuleiten. Nach dem Gesagten wird vorausgesetzt, daß zur Ableitung der Gleichungen die folgenden drei Gesetze ausreichen:

1. Das kinetische Massenwirkungsgesetz.

2. Das kinetische Temperaturgesetz, also die van't Hoff-Arrheniussche Interpolationsformel oder eine Formel aus der Theorie von Krüger oder Trautz.

3. Die kalorimetrische Gleichung, die angibt, wie die Temperatur eines thermisch isolierten Reaktionsgemisches abhängt vom Betrag des seit der Isolation erreichten Umsatzes, d. h. von Reaktionswärme, spezifischen Wärmen und Massenverhältnissen.

Verfolgt man einen adiabatischen, nicht umkehrbaren Reaktionsverlauf n-ter Ordnung in einem ausreichend verdünnten System und bezeichnet man die Konzentration der in äquivalenten Mengen eingeführten Stoffe, die man etwa in Mol im Liter messen mag, mit c, die Anfangskonzentration mit c_0, die Konstante bei T mit k_T und die Zeit mit t, so nimmt das kinetische Massenwirkungsgesetz die Form an:

$$\frac{dc}{dt} = k_T . c^n \qquad 75)$$

Für das Temperaturgesetz kann man stets auskommen mit einem Ausdruck von der Form:

$$k_T = e^{E - \frac{A}{T} + B \ln T + CT} \qquad 76)$$

worin A, B, C, E Konstante sind, auf deren physikalische Bedeutung man entweder verzichtet — dann muß man ihre Werte erst durch Versuche für den speziellen Fall bestimmen — oder die man bei Gasreaktionen etwa entsprechend 46) deutet und damit, abgesehen von dem nicht immer abschätzbaren A, auch anders als rein empirisch zu bestimmen vermag.

Da die Wärmekapazität eines gegebenen Systems sich im allgemeinen mit der Temperatur ändert, so nimmt hier die kalorimetrische Gleichung die Form an:

$$c.b = w.q \frac{T' - T}{(Q - ST')(Q - ST)} \qquad 77)$$

Darin ist b die Anzahl Liter des Systems, w die ursprüngliche Wärmekapazität des Systems und S ihre Zunahme infolge der Reaktion. $Q = q - ST_a$ definiert die Konstante Q mit Hilfe der absoluten Anfangstemperatur T_a des Versuchs. q ist die Wärmetönung bei T_a, T' ist die absolute Endtemperatur des Systems, wenn die adiabatische Reaktion praktisch zu Ende ist. Für den Spezialfall konstanter Wärmekapazität des Systems wird 77) zu:

$$c.b = w . \frac{T' - T}{q} \qquad 78)$$

Die Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung ist dann allgemein gegeben durch:

$$\frac{dT}{dt} = e^{E - \frac{A}{T} + B \ln T + CT} . \left(\frac{wq}{b}\right)^{n-1} . \frac{(T' - T)^n}{(Q - ST')^n (Q - BT)^{n-2}} \qquad 79)$$

Daraus wird für den Spezialfall 78) und für $B = C = O$:

$$\frac{dT}{dt} = e^{E - \frac{A}{T}} . \left(\frac{w}{qb}\right)^{n-1} . (T' - T)^n \qquad 80)$$

Für eine Reaktion erster Ordnung fällt $\frac{qb}{w}$ heraus und das Integral:

$$\int_{t_1}^{t_2} dt = e^{-E} \int_{T_1}^{T_2} \frac{e^{\frac{A}{T}}}{T' - T} dT \qquad 81)$$

läßt sich für nicht zu große Zeitintervalle $t_2 - t_1$ mit Hilfe der Simpsonschen Regel lösen:

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{6} (T_2 - T_1) . e^{-E} . \left(\frac{e^{\frac{A}{T_1}}}{T' - T_1} + \frac{4 e^{\frac{2A}{T_1 + T_2}}}{T' - \frac{T_1 + T_2}{2}} + \frac{e^{\frac{A}{T_2}}}{T' - T_2} \right) \qquad 82)$$

Lauter solche Ausdrücke sind hintereinander zu summieren, um ein beliebig großes Zeitintervall zu berechnen, das nötig ist, um das System adiabatisch bis zu einer bestimmten Temperatur nur durch die eigene Reaktionswärme zu erhitzen.

Bei unecht gebrochenen Temperaturkoeffizienten wird sich ein Zeit-Temperaturpunkt berechnen lassen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit von Konzentration und Temperatur in gleichem Maß abhängig ist. Während aber die Temperatur beschleunigend wirkt, ist der Einfluß der Konzentration entgegengesetzt; daher ist der genannte Punkt ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit. Man leitet aus 80) für $\frac{d^2 t}{dT^2} = O$ ab:

$$T_{max} = -\frac{A}{2n} + \sqrt{\frac{AT'}{n} + \left(\frac{A}{2n}\right)^2} \qquad 83)$$

Eine Abhängigkeit der Wendepunktstemperatur von der Reaktionsgeschwindigkeit ist insofern vorhanden, als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine Funktion von A ist.

Die Gleichungen sind bestätigt worden an der Zersetzung von H_2O_2 in wässeriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Jodion und für die von Diazoessigester in wässerigen, methyl- und äthylalkoholischen Lösungen, unter der katalytischen Wirkung des Wasserstoffions. Die Meßmethoden sind hier sehr einfach und elegant. Die Reaktion spielt sich in einem Gefäß ab, das in einen sehr gut isolierten Dewar-Becher eingehängt ist und man mißt mit einem Thermometer mit großer Oberfläche — das Gefäß des Thermometers besteht aus mehreren „Fingern" — das Ansteigen der Temperatur, während das Reaktionsgemisch stark umgerührt wird. Besonders wichtig ist scharfer Versuchsbeginn.

Man erreicht ihn in den beschriebenen Fällen durch Einspritzen des Katalysators.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist fernerhin, daß man mit Hilfe der adiabatischen Reaktionskinetik manchmal imstande ist, die Geschwindigkeitskonstanten auch solcher Reaktionen zu bestimmen, die innerhalb weniger Minuten schon praktisch vollständig verlaufen.

Im Zusammenhang mit den meßbaren adiabatischen Vorgängen sind auch die Reaktionen zu besprechen, die wegen ihres stürmischen Charakters nicht mehr meßbar sind und die im extremen Fall als Explosionen bezeichnet werden.

Alle bis jetzt behandelten Reaktionen mit Ausnahme der Bildung von Stickstoffdioxyd aus Sauerstoff und Stickoxyd werden durch Temperaturerhöhung beschleunigt und bei den meisten ist diese Beschleunigung sehr stark. Daher erhöhen alle exothermischen Reaktionen von selbst ihre Geschwindigkeit, wenn man die von der Reaktion erzeugte Wärme nicht rasch genug ableitet, wogegen die endothermischen von selbst allmählich langsamer gehen, weil die verbrauchte Wärme dem reagierenden Gemisch entzogen und so seine Temperatur erniedrigt wird. Im folgenden sollen nur diejenigen, exothermischen Vorgänge betrachtet werden, die durch Temperatursteigerung beschleunigt werden.

Ein solcher Vorgang ist etwa die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasserdampf, eine Reaktion, die bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysator äußerst langsam geht und sich deshalb da gar nicht messend verfolgen läßt. Erhitzt man ein solches Knallgasgemisch bis zur dunklen Rotglut, so geht die Reaktion alsbald mit merklicher Geschwindigkeit, damit steigert sich von selbst die Temperatur infolge der Reaktion und schließlich erfolgt die Explosion. Es ist jedoch nicht erforderlich, daß man das ganze Gemisch so weit erhitzt, bis, wie man sich ausdrückt, die Entzündungstemperatur erreicht ist. Vielmehr genügt es, an einem Punkt in dem Gemisch eine ausreichend hohe Temperatur zu erzeugen, etwa durch einen elektrischen Funken. Dann wird in diesem Raumgebiet, wo die Temperatur so hoch gestiegen ist, daß die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit erfolgt, auch noch eine entsprechende Reaktionswärme frei werden, die abermals zur Temperaturerhöhung im System dient. Sie wird z. T. abgeleitet werden, z. T. kann sie auch die Temperatur der Stelle erhöhen, wo sie frei wird. Wiegt ersteres vor, so bleibt die Beeinflussung auf die geheizte Stelle beschränkt. Sobald aber eine dauernde Steigerung der Temperatur in der Umgebung der geheizten Stelle auftritt und anwächst, dann breitet sich der Reaktionsherd weiter aus. Ist das System eingeschlossen, so wird durch die Temperaturerhöhung auch der Druck gesteigert und dadurch werden die noch nicht erhitzten Gasteile komprimiert und die Kompressionswärme erwärmt auch sie. Beides, Kompression, die eine Konzentrationsvergrößerung zur Folge haben muß, und Erwärmung steigert zusammen die Reaktionsgeschwindigkeit auch in dem nicht unmittelbar geheizten Teil des Systems. Dies geht so lange weiter, bis der Druck und damit auch die durch ihn hervorgebrachte Erhitzung die Reaktionsgeschwindigkeit so vergrößert haben, daß die Reaktionswärme keine Zeit mehr hat, im gleichen Maß abzuströmen, wie sie erzeugt wird. Sie dient also dann mehr und mehr zur Steigerung der Temperatur und damit auch der Reaktionsgeschwindigkeit und ist nun imstande, auch ohne weiteres Mitwirken der geheizten Stellen in kürzester Zeit zur Explosion zu führen. In dem Moment, wo die nicht unmittelbar geheizten Schichten so stark komprimiert sind, daß Selbstentzündung erfolgt, wird sich die dabei entstandene sehr starke Kompressionswelle, die Explosionswelle, mit sehr großer Geschwindigkeit durch das System fortpflanzen. Berthelot fand, daß die Geschwindigkeit dieser Welle von Durchmesser und Material der Röhren, worin man die Reaktion erfolgen läßt und vom Druck unabhängig ist und nur vom explodierenden Gasgemisch abhängt. Die Geschwindigkeiten belaufen sich auf mehrere 1000 m pro sec. Die dabei entstehenden Explosionsdrucke erreichen Werte von mehr als 100 Atmosphären. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle in festen und flüssigen Explosivstoffen ist noch größer, als die in Gasen und ist im allgemeinen um so beträchtlicher, je fester die Röhren sind, worin man die Explosion erfolgen läßt. Bei Nitromannit, um nur ein Beispiel für die Größenordnung der Geschwindigkeit anzuführen, pflanzt sich die Explosion mit 7700 m pro Sek. fort. Die Explosionsgeschwindigkeiten liegen also den Schallgeschwindigkeiten nahe und sind mindestens für Gasgemische als jenen vergleichbare Stoffkonstante anzusehen.

Auch die Bestimmung der Drucke und Temperaturen, bei denen eben eine Entzündung eines Gasgemisches eintritt, ist vorgenommen worden und man hat sich dazu der tunlichst adiabatischen Kompression bedient. Darf man in solchem Fall annehmen, daß es gelungen ist, die Kompression wirklich adiabatisch zu leiten, so läßt sich aus dem Betrag der Kompression berechnen, wie hoch die Temperatur ist, bei der eben Entzündung erfolgt. So fand sich, daß ein

Gemisch gleicher Mole H_2 und O_2 durch Kompression auf 31,8 Atmosphären sich entzündete und es war dabei ziemlich gleichgültig, wie groß der Anfangsdruck war. Die Zahl bezieht sich auf 1 Atmosphäre Anfangsdruck. Die Zündungstemperatur war dabei 796° und sie war für ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch von der angegebenen Zusammensetzung am niedersten. Auch bedarf dieses Gemisch zur Zündung des kleinsten elektrischen Funkens, was beides darauf hindeutet, daß intermediär Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

5. Reaktionskinetik heterogener Systeme. 1. Makroheterogene Systeme. Eine Reaktion, die im Innern einer homogenen Phase, also im Innern eines Gases, einer Flüssigkeit oder einer festen Lösung sich abspielt, ist eine homogene Reaktion. Ist aber zur Reaktion notwendig, daß ein oder mehrere Stoffe aus einer Phase aus- und in eine andere Phase eintreten oder auch nur, daß Stoffe von der Grenzfläche einer Phase weg oder zu ihr hinwandern, so redet man von einer Reaktion im heterogenen System. So sind die chemische Auflösung eines Stoffs oder die Ausfällung oder eine Gasentwicklung aus einer Lösung Beispiele für heterogene Reaktionen. Während aber hier die Reaktionen sich im Innern homogener Phasen abspielen und sich daran erst der Transport gewisser Stoffe in andere Phasen anschließt, gibt es eine andere Klasse heterogener Reaktionen, die durch ihre Beziehung zur Trennungsfläche zweier Phasen gekennzeichnet sind. Sie finden nämlich in den dünnen Schichten statt, die zwischen zwei Phasen sich erstrecken und sich vom homogenen Innenraum jeder Phase dadurch unterscheiden, daß sie von der Adsorption merklich beeinflußt sind. In dieser Klasse der Oberflächenreaktionen kann man zwei Gruppen unterscheiden. Bei der einen ist die Größe der Fläche, an der die Reaktion sich abspielt, noch festzustellen, während dies bei der anderen nicht mehr möglich ist. Die erste Gruppe wird man zweckmäßig als Oberflächenreaktionen im makroheterogenen System, die letztere als die der mikroheterogenen Reaktionen bezeichnen. Die beiden Ausdrücke hat Bredig vorgeschlagen. Zu den mikroheterogenen Reaktionen wird man alle an Kolloiden und Schäumen stattfindenden Vorgänge rechnen.

Es sollen zuerst diejenigen Reaktionen in heterogenen Systemen betrachtet werden, bei denen die Oberfläche als solche gar keine wesentliche Rolle spielt. Dahin gehört beispielsweise der schon betrachtete Zerfall von Hydroperoxyd unter dem Einfluß von Jodion oder der gleichfalls schon erwähnte Zerfall des Diazoessigesters nach der Gleichung:

$$CHN_2COOC_2H_5 + H_2O = N_2 + CH_2OHCOOC_2H_5$$

Diese beiden Reaktionen spielen sich zunächst im homogenen System ab so lange, bis die Konzentration der Zersetzungsprodukte so groß geworden ist, daß sie nicht länger im gelösten Zustand verbleiben können. Dann erfolgt die Abscheidung der neuen Phase, in diesem Fall eines Gases, das in Blasen entweicht. Obwohl also die Reaktion zu einem mehrphasigen Gebilde führt, so läßt sich doch in derartigen Fällen ganz die gewöhnliche Formulierung der Kinetik anwenden, solange man Undefiniertheit der Vorgänge vermeidet, wie sie durch Uebersättigungen u. dgl. hervorgebracht werden können, und solange diejenigen Reaktionen, die sich in den Grenzschichten der Phasen abspielen, auf die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktionen ohne merklichen Einfluß sind. Man darf dann einfach die Abscheidung der neuen Phase oder die Abwanderung von Bestandteilen der einen Phase in eine andere auffassen als eine Folgereaktion, deren Geschwindigkeit auf die Konzentrationen der reagierenden Stoffe zwar Einfluß üben kann, aber im übrigen nichts an der Reaktion selbst ändert. Am einfachsten werden die Verhältnisse liegen, wenn die Abwanderung aus einer Phase in die andere sich nur auf die entstehenden Stoffe erstreckt und die Reaktion nicht umkehrbar ist. Dann bleibt auch eine Uebersättigung mit dem entstehenden Stoff fast ohne Einfluß. Ist die Reaktion schon bei Sättigungskonzentration eines der abwandernden Stoffe merklich umkehrbar, so ist, etwa durch starkes Rühren mindestens ein Verteilungsgleichgewicht anzustreben, das für jede Molekülart bestehen soll zwischen den verschiedenen Phasen des Systems und zwar für jeden Moment. Oder aber, was die Verhältnisse noch mehr vereinfacht, man hält die Konzentration der entstehenden und der abwandernden Stoffe in der Phase, wo keine Reaktion stattfindet, konstant. Alle diese Kunstgriffe laufen darauf hinaus, eine Beeinflussung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsgeschwindigkeiten zu vermeiden. Oft ist das möglich, aber auch die gegenteiligen Fälle sind sehr zahlreich. Kann man die Entstehung von Diffusionsgefällen nicht vermeiden, dann ist die einfache Anwendung der Formeln der homogenen Kinetik nicht mehr statthaft. Statt der allgemeinen Behandlung solcher von Diffusionsgefällen beeinflußten Reaktionsgeschwindigkeiten sollen nur einige besonders einfache Beispiele betrachtet werden.

Löst man einen festen Stoff chemisch auf,

etwa Marmor in Salzsäure, so findet man, daß die pro Zeiteinheit gelöste Menge proportional ist der Oberfläche des festen Stoffs, ferner der Konzentration der Säure im betrachteten Zeitelement dt und der Größe dieses Zeitelements selbst:

$$-\frac{dc}{dt} = k.O.c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 84)$$

Bleibt die Oberfläche konstant, so ergibt die Integration ein Zeitgesetz, das vollkommen dem der Reaktion erster Ordnung gleicht:

$$k' = O.k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_0}{c} \quad . \quad . \quad . \quad 85)$$

Darin ist vorausgesetzt, daß die Oberfläche bei der Reaktion konstant bleibt. Man wird nun in vielen Fällen den Verlauf einer Reaktion probeweise nach erster Ordnung berechnen, ohne zunächst zu wissen, ob es sich um eine Reaktion im heterogenen System handelt; wenn man dabei eine wirkliche Konstante erhält, so ist das nach 85) noch kein Beweis dafür, daß wirklich eine homogene Reaktion erster Ordnung vorlag, vielmehr kann es sich um einen solchen heterogenen Vorgang handeln. Im Fall sich das Gleichgewicht an der Trennungsfläche zwischen zwei Phasen mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit einstellt, also an dieser Fläche Sättigung mit den Bestandteilen der anderen Phase herrscht und keine chemischen Reaktionen daneben sich langsam abspielen, so ist die ganze Geschwindigkeit eines chemischen Vorgangs zwischen den beiden Phasen aufzufassen als ein Diffusionsvorgang. Sehr anschaulich wird dies, wenn man wieder das Beispiel der Auflösung eines festen Körpers, also etwa eines Kristalls in einer Säure beizieht oder auch in Wasser. Herrscht dann an der Kristallfläche Sättigungskonzentration, so wird die Geschwindigkeit der Auflösung nur abhängen von der Geschwindigkeit, womit das Lösungsmittel zum Kristall hin- und die gesättigte Lösung von ihm weg in die Außenlösung diffundiert. Hier wird nach den Diffusionsgesetzen:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{OD}{d}.c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 86)$$

Darin bedeutet D den Diffusionskoeffizienten des zu lösenden Stoffs im Lösungsmittel und d den Diffusionsweg, der hier durch die Dicke der am Kristall adhärierenden Schicht gegeben ist, die durch Umrühren zwar verkleinert, aber nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Diese Dicke ergibt sich zu etwa 0,02 mm. Die angegebene Formel ist von Nernst aufgestellt worden und von Brunner geprüft, weshalb man die Theorie der durch diese Formel deutbaren Vorgänge als die Nernst-Brunnersche Theorie bezeichnet.

Die Auflösung eines Stoffs ist also, wenn die chemischen Reaktionen alle viel schneller gehen, als die Diffusionsvorgänge, nur bestimmt durch Diffusionsgeschwindigkeiten und es kommt also bei der Auflösung von Marmor in solchen Säuren, deren Kalksalze sich ausreichend rasch bilden und dann gelöst bleiben, nicht auf die Stärke der Säure, sondern nur auf die Diffusionsfähigkeit an. Ist jedoch der Stoff, der aufgelöst wird, selbst nur wenig löslich und wandelt er sich erst im Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit langsam in eine löslichere Form um, etwa durch Hydratation, so ist Formel 86) nicht für sich allein anzusetzen. Vielmehr ist dann die Uebereinanderlagerung von Diffusionsgeschwindigkeit und chemischer Reaktionsgeschwindigkeit rechnerisch zu berücksichtigen. Ein Beispiel hierfür fand Brunner in der Auflösung des Arsentrioxyds, das an sich in Wasser nur wenig löslich, während der Auflösung im Wasser im „Außenraum", d. h. nachdem es bereits aus der Sättigungsschicht herauszuwandern Zeit hatte, einer Hydratation unterliegt und dabei an Löslichkeit gewinnt. Solche Fälle zeigen die sonderbare Eigentümlichkeit, daß man durch Umrühren die Auflösung nicht oder nur viel weniger als sonst beschleunigen kann.

Die Nernst-Brunnersche Theorie hat zum erstenmal erlaubt, die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge im heterogenen System vorauszuberechnen.

Es ist merkwürdig, daß für die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht immer die gleichen Gesetze gelten. Denn für eine ganze Anzahl von Kristallisationsvorgängen hat sich ein Zeitgesetz ergeben, das die Form einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung hat. Ob es sich hier um die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen handelt, ist noch nicht ausreichend bekannt. Doch ist immerhin auffallend, daß der Temperaturkoeffizient weder so groß ist, wie er meist bei chemischen Reaktionen zu sein pflegt, noch auch so klein, wie man ihn bei den nur durch Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmten Erscheinungen findet. Während die letzteren pro 10° nur um einige 10—20% beschleunigt werden, wächst die Kristallisationsgeschwindigkeit doch auf das etwa 1,6fache. Die angegebene Kleinheit der Temperaturkoeffizienten bei Vorgängen, deren Geschwindigkeit durch Diffusion bestimmt ist, läßt sich übrigens benützen, um Hinweise darauf zu gewinnen, ob man im ge-

gebenen Fall chemische Reaktionsgeschwindigkeiten vor sich hat oder Diffusionsgeschwindigkeiten. Außerdem darf man der gleichen Tatsache zufolge erwarten, daß im allgemeinen die chemischen Vorgänge bei höheren Temperaturen mehr und mehr über die Diffusionsvorgänge an Geschwindigkeit überwiegen werden. Wenigstens gilt das im Bereich der R.G.T-Regel (siehe S. 528).

Während es sich bisher um den Transport von Stoffen einer Phase in eine andere gehandelt hat, soll jetzt noch die große Klasse der Oberflächen- oder Wandreaktionen untersucht werden. Eine Wandreaktion ist ein chemischer Vorgang, der sich in der Adsorptionshaut an der Wand fester Körper, die das System begrenzen, abspielt. Dabei kann, ganz wie bei den schon betrachteten heterogenen Reaktionen entweder die Geschwindigkeit der chemischen Wandreaktion groß und die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer und Reaktionsprodukte klein sein — dann wird man bei Meßbarkeit der Vorgänge nur Diffusionsgeschwindigkeiten messen —, oder es findet das Umgekehrte statt, dann mißt man reine chemische Reaktionsgeschwindigkeiten. Daß man keinen in der Mitte liegenden Fall leicht finden wird, bei dem chemische und Diffusionsgeschwindigkeiten in der gleichen Größenordnung liegen, wird nicht wundernehmen, weil die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten untereinander so ungeheure Verschiedenheit zeigen, daß es wohl ein seltener Fall sein muß, wenn sie einmal in die Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeiten fallen.

Man kennt viele Beispiele für Wandreaktionen in Gasen und man hat sie nicht nur mit Freude begrüßt, weil die theoretisch so viel wichtigeren reinen Gasreaktionen sehr selten meßbar zu finden gewesen sind und man auf der Suche nach ihnen so oft nur Wandreaktionen angetroffen hat. So verläuft die Wasserdampfbildung aus Knallgas zuerst meßbar an der Gefäßwand und nicht im Innern des homogenen Gasraums und das gleiche gilt von zahllosen anderen scheinbaren Gasreaktionen, so auch von dem klassischen Beispiel der Arsenwasserstoffzersetzung, ferner auch von der Phosphorwasserstoffzersetzung. Bei dieser letzteren Reaktion läßt sich das nachweisen, indem man einfach die Reaktionsgeschwindigkeit in zwei verschiedenen Reaktionsgefäßen unter sonst gleichen Bedingungen vergleicht. Meist sind sie nicht ausreichend gleich, womit die Wandreaktion erwiesen ist. Schärfer noch ist die Methode, in das erst benützte Reaktionsgefäß eine Anzahl Glasstäbe einzubringen und so die Oberfläche des Reaktionsraums zu vergrößern. Die Geschwindigkeit einer Wandreaktion ist in erster Annäherung der Größe der Wandfläche proportional und man wird also durch die Glasstäbe die Reaktionsfläche und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößern. Beim Zerfall des Antimonwasserstoffs konnten Stock und Bodenstein zeigen, daß die Reaktion nur in der Adsorptionshaut erfolgt, die sich auf dem metallischen Antimon bildet und weil die Adsorption langsamer, als der Druck steigt, so geht die Konzentration des reagierenden Gases mit einer verringerten Potenz in die Reaktionsgleichung ein, beim Antimonwasserstoff mit der Potenz 0,6 der Konzentration im Außenraum der Gasphase. Solange nun die Geschwindigkeit einer Wandreaktion durch chemische Faktoren bestimmt ist und nicht wesentlich durch Diffusionsgeschwindigkeiten, wenn also mit anderen Worten die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich geringer ist als die Diffusionsgeschwindigkeiten, so wird der Temperaturkoeffizient ziemlich die normale, bei nicht zu hohen Temperaturen bedeutende Größe haben. Denn die Adsorption nimmt mit steigender Temperatur nur unbedeutend ab, wenigstens unterhalb gewisser Temperaturgebiete und so kommt es ganz, wie sonst, fast nur auf die erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit an. Geht man allerdings mit der Temperatur zu hoch, dann geht der Anteil der Wandreaktion auch relativ zu dem der homogenen Reaktion stark zurück, teils, weil die Adsorption zu stark abnimmt, teils weil alle von Diffusionsgeschwindigkeiten ganz unabhängigen Vorgänge dann mehr und mehr überwiegen.

Sehr häufig sind neben den einfachen Wandreaktionen auch die Wandkatalysen. Das sind Reaktionen, die durch die Wand eine Beschleunigung erfahren, ohne daß sich eine chemische Veränderung der Wand nachweisen läßt. Z. T. wird es sich hier um verschiedene adsorbierende Fähigkeit der Wände handeln, z. T. aber auch um Zwischenreaktionen mit der Wandsubstanz, die sich teils an der Oberfläche der Wand, teils auch in ihr abspielen können. Ein klassisches Beispiel dafür bietet der Schwefelsäurekontaktprozeß. Bodenstein und Fink konnten hier nachweisen, daß ein Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemisch merklich nur am erhitzten Platin reagiert und daß das so entstehende Trioxyd als leichtest kondensierbarer Stoff am Metall am stärksten adsorbiert wird. Dann müssen die Ausgangsstoffe diese Adsorptionshaut durchwandern und diese Diffusionsgeschwindigkeiten haben sich als maßgebend erwiesen für die Geschwindigkeit des Umsatzes. Sehr oft wirken Wasserdampfspuren katalytisch auf Gasreaktionen und auch diese Wirkung dürfte

z. T. in der Wasserhaut an der Gefäßwand ihren Sitz haben.

Schwieriger noch als diese Reaktionen an Oberflächen von meßbarer Größe sind die an Oberflächen unmeßbarer Größe verlaufenden zu deuten, die typischen:

2. Reaktionen im mikroheterogenen System. Dahin gehören alle Reaktionen, die sich in Adsorptionshäuten an Kolloiden und ähnlichen Gebilden vollziehen. Solange die Kolloidteilchen nicht in Flüssigkeiten oder Gasen frei beweglich sind, gelten, soweit man bis jetzt weiß, im wesentlichen die bisher besprochenen Gesetze. Man kann sie aber nur noch teilweise prüfen, weil die Größe der Oberflächen und die Dicke der Adsorptionsschichten, mithin auch die mittleren Konzentrationen meist unbekannt sind. Doch geben Messungen der Temperaturkoeffizienten noch immer wertvolle Fingerzeige im Sinn des auf den vorigen Seiten Gesagten. Sind aber die Kolloidteilchen, deren Adsorptionshäute den Sitz der Reaktion darstellen, frei beweglich und sehr klein, so scheint ihre Eigenbewegung, die Brownsche Bewegung, auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch fördernd einzuwirken und weil sie durch Temperaturerhöhung lebhafter wird, so steigt hier die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung unverhältnismäßig stark und es kann so eine rein chemische Reaktionsgeschwindigkeit vorgetäuscht werden, wo vielleicht manchmal nur Diffusionsgeschwindigkeiten vorliegen, gefördert durch den Temperaturkoeffizienten der Brownschen Bewegung. Derartiges beobachtete Bredig, als er die Wirkungen mikroheterogenen Platins als Katalysator studierte. Sehr oft werden auch Fermente als Kolloide anzusprechen sein und wenn sie fein verteilt in einem System wirken, dann können die Bedingungen der eben beschriebenen Platinkatalyse analog sein. Man wird dann die gleichen Faktoren zu berücksichtigen haben. Zum mindesten darf die Anwendung der Kinetik homogener Reaktionen auf Fermentreaktionen nur mit großer Vorsicht geschehen. Ist nicht nachgewiesen, daß das Ferment echt gelöst ist, so hat es keinen Wert, eine „Reaktionsordnung" angeben zu wollen. Sehr viele wertvolle Forschungen auf dem Gebiet der mikroheterogenen Katalysen verdankt man Bredig. Er hat auf die oft weitgehende Analogie zwischen Fermentwirkungen und den Wirkungen zerstäubter Metalle, der „anorganischen Fermente", hingewiesen. So wirkt z. B. kolloidales Platin, durch Zerstäuben von Platin unter Wasser erhalten, selbst in enormen Verdünnungen noch merklich zersetzend auf H_2O_2. Bredig fand 1:70000000 Mol im Liter noch wirksam. Sehr merkwürdig ist auch, daß die Veränderung dieser anorganischen Fermente mit der Aufbewahrungszeit und mit der Temperatur, sowie die Herabsetzung ihrer Wirksamkeit durch „Gifte", wie HCN oder H_2S usw. weitgehende Analogien zeigt zum Verhalten der natürlichen Fermente.

Literatur. **W. Nernst,** *Theoretische Chemie. Stuttgart 1909.* — **W. Ostwald,** *Allgemeine Chemie, II, 2. Leipzig 1911.* — **J. H. van t' Hoff,** *Theoretische und physikalische Chemie, I. Braunschweig 1901.* — **G. Bredig,** *Anorganische Fermente. Leipzig.* — **F. Krüger,** *Zur Kinetik des Dissoziationsgleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit. Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1908.* — **M. Trautz,** *Zeitschr. f. physik. Chem.* 66, *496,* 67, *93,* 68, *295, 637. Zeitschr. f. Elektroch.* 15, *692,* 18, *513.*

M. Trautz.

Chemische Theorien.

1. Atome und Moleküle. 2. Die Wertigkeit. 3. Die Avogadrosche Hypothese. Atom- und Molekulargewichte. 4. Das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. 5. Das periodische System der Elemente. 6. Valenztheorie. 7. Affinität. Elektrochemischer Dualismus. Elektroaffinität. 8. Kinetische Theorie der Materie. 9. Anzahl der Moleküle in der Einheit. Molekulare Dimension und Wirkungssphäre. 10. Inkompressibles Volum. 11. Brownsche Molekularbewegung. 12. Konstitution und Konfiguration der Moleküle. 13. Stereochemische Betrachtungen. 14. Motochemische Betrachtungen. 15. Die Hauptsätze der Energetik. 16. Gleichgewichtsbedingungen. 17. Das Nernstsche Wärmetheorem. 18. Die Theorie der Lösungen, der galvanischen Ketten, der Reaktionen.

1. Atome und Moleküle.' Zur Erklärung der chemischen Tatsachen hat man sich von den Stoffen, die man in ihrer Gesamtheit als Materie bezeichnet, folgende Vorstellung gemacht. Man nimmt an, daß die Materie nicht eine zusammenhängende oder kontinuierliche Raumerfüllung besitzt, sondern aus getrennten kleinen Masseteilchen besteht, zwischen denen sich Zwischenräume befinden. Daß der Augenschein eine solche Form der Materie nicht verrät, liegt an der Kleinheit der Masseteilchen und an der Kleinheit der Zwischenräume. Es wird also eine Teilbarkeit der Materie bis zu einer gewissen Grenze angenommen, so daß eine weitere Teilung dieser kleinsten Teile nicht möglich ist, oder wenigstens nicht möglich ist, ohne daß sich die Eigenschaften, die an der Gesamtmasse beobachtet werden, vollständig ändern. Diese letzten, chemisch und physikalisch nicht weiter teilbaren Teilchen nennt man die Atome.

Sind die Atome eines völlig homogenen Stoffes, eines „chemischen Individuums", alle untereinander gleich, so liegt ein „chemisches Element" vor; sind dagegen verschiedenartige Atome an dem Aufbau des Stoffes beteiligt, so stellt dieser eine „chemische Verbindung" dar; die aus einer bestimmten Anzahl der aufbauenden Atome gebildeten, unter sich gleichen kleinsten Teile einer chemischen Verbindung bezeichnet man als Moleküle; ein Molekül repräsentiert also den kleinsten existenzfähigen Teil einer Verbindung, kann aber chemisch zuweilen in seine Bestandteile, die Atome, zerlegt werden.

Auch bei vielen chemischen Elementen sind nicht die Atome die kleinsten existenzfähigen Teile, vielmehr treten auch bei ihnen zwei oder mehrere gleichartige Atome zu elementaren Molekülen zusammen.

Die Tatsachen und Ueberlegungen, welche zur Aufstellung dieser Hypothesen geführt haben, werden in den Artikeln „Atomlehre" und „Molekularlehre" diskutiert.

2. Die Wertigkeit. Eine fundamentale Eigenschaft der Elemente oder ihrer Atome ist ihre Wertigkeit. Der Typus der einwertigen Elemente ist der Wasserstoff; er bedeutet das Maß für die Wertigkeitsmessung. Alle Elemente, die sich mit einem Atom Wasserstoff vereinigen, wie Chlor und Brom in HCl und HBr oder an die Stelle eines Wasserstoffatoms treten können, wie Natrium in NaCl oder Silber in $AgNO_3$ durch Ersatz des Wasserstoffs in HCl und HNO_3, sind einwertig. Der Typus der zweiwertigen Elemente ist der Sauerstoff, der sich in H_2O mit zwei Wasserstoffatomen verbindet. Alle Elemente, die sich mit einem Atom Sauerstoff oder zwei Atomen Wasserstoff vereinigen oder an deren Stelle zu treten vermögen, sind daher gleichfalls zweiwertig, wie Calcium (Ca) im Kalk CaO, oder Kupfer (Cu) im Kupferchlorid $CuCl_2$. In gleicher Weise führt die Definition zu der Annahme des dreiwertigen Stickstoffs (NH_3 Ammoniak), des vierwertigen Kohlenstoffes (CO_2 Kohlensäure, CH_4 Grubengas), des fünfwertigen Phosphors (P_2O_5 Phosphorpentoxyd, in dem zwei Atome Phosphor mit fünf zweiwertigen Sauerstoffatomen vereinigt sind, die zusammen daher zehn Wertigkeitseinheiten darstellen, woraus für ein Atom Phosphor die Fünfwertigkeit folgt; im Chlorphosphor PCl_5 tritt die Fünfwertigkeit ohne weiteres zutage). Auch sechswertige Elemente kennen wir, wie das Chrom in der Chromsäure CrO_3, siebenwertige, wie das Mangan in Manganperoxyd Mn_2O_7, und schließlich achtwertige, wie das Osmium in der Osmiumsäure OsO_4.

Die Wertigkeit ist aber nicht für sämtliche Elemente eine konstante, sondern eine ganze Reihe von Elementen besitzt in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen mehrere Wertigkeiten. So ist das Kupfer im Kupferchlorür CuCl einwertig, im Kupferchlorid $CuCl_2$ zweiwertig. Der Stickstoff und der Phosphor können sowohl dreiwertig wie fünfwertig sein. Das Eisen zwei-, drei- und noch höher wertig (vgl. dazu die Artikel „Aequivalent", „Valenzlehre").

3. Die Avogadrosche Hypothese. Atom- und Molekulargewichte. Die Avogadrosche Hypothese lautet: Unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur sind in gleichen Volumina aller Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur stets gleich viele Moleküle enthalten (vgl. die Artikel „Gase", und „Atomlehre").

Ein Liter Sauerstoff enthält also unter gleichen Bedingungen ebensoviel Sauerstoffmoleküle wie ein Liter Wasserstoff Wasserstoffmoleküle usw.

Die Avogadrosche Hypothese bietet die Möglichkeit, die relativen Atomgewichte und Molekulargewichte zu ermitteln. Ein Liter Sauerstoff ist sechzehnmal so schwer, wie ein Liter Wasserstoff. Da nach der obigen Hypothese in beiden Gasen gleich viel Moleküle vorhanden sind, so heißt das: Ein Molekül Sauerstoff ist sechzehnmal so schwer, wie ein Molekül Wasserstoff. Die gleichen Ueberlegungen führen für den Stickstoff zur Folgerung, daß ein Molekül Stickstoff 14 mal so schwer ist, wie ein Molekül Wasserstoff, daß ein Molekül Kohlensäure 22 mal ein Molekül Wasserstoff an Gewicht übertrifft usw. Da man für die meisten elementaren Gase die Annahme macht, daß ein Molekül aus zwei Atomen besteht, so ist, wenn z. B. H ein Atom Wasserstoff bedeutet, das in dem Gase wirklich bestehende Molekül mit H_2 zu bezeichnen. Ebenso hat man für Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle die Zeichen O_2 und N_2 gewählt. Nimmt man das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als Einheit und gibt ihm dem Wert 1, so ist das Gewicht des Moleküls Wasserstoff H_2 gleich 2, das Gewicht eines Atoms Sauerstoff O gleich 16, eines Moleküls Sauerstoffs O_2 gleich 32, eines Atoms Stickstoff N gleich 14, eines Moleküls Stickstoff N_2 gleich 28. In dieser Weise lassen sich zwei Tabellen herstellen, welche die relativen Gewichte der Atome bezw. der Moleküle der Elemente wiedergeben. Jene bezeichnet man als die Atomgewichte, diese als die Molekulargewichte. Die Avogadrosche Hypothese hat sich auch auf verdünnte Lösungen übertragen lassen, so daß Untersuchungen an solchen ebenfalls Wege zur Ermittelung der Atom- und Mole-

kulargewichte bieten (vgl. den Artikel „Lösungen“).

Es ist gelungen, auch die Atomgewichte der nicht gas-(dampf-)förmigen resp. verdampfbaren oder löslichen Elemente festzustellen. Die Möglichkeit dieser Feststellung beruht auf der chemischen Analyse einzelner Verbindungen unter Ermittelung desjenigen Gewichts eines Elementes, welches in der Verbindung mit einem Atom Wasserstoff verkettet ist oder an die Stelle eines Atoms Wasserstoff getreten ist. Da an die Stelle eines Atoms Wasserstoff oder in chemische Bindung mit ihm höchstens ein Atom eines anderen Elementes treten kann, so läßt sich aus der Gewichtszunahme der entstandenen Verbindung der Schluß ziehen, um wieviel schwerer das in die Verbindung eingetretene Atom sein muß, als ein Atom Wasserstoff.

Ein physikalischer Weg zur Ermittelung der Atomgewichte der Elemente beruht auf der Bestimmung der Atomwärmen (vgl. den Artikel „Atomlehre“).

Nach diesen Ausführungen ist es klar, daß die chemischen Formeln nicht nur Abkürzungen sind, sondern auch einen quantitativen Sinn besitzen. Jede Bezeichnung eines Elementes durch sein Symbol bedeutet ein Atom des Elementes. Gemäß dieser Verabredung gibt also z. B. die Formel H_2O an, daß im Wassermolekül zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind, NH_3 bedeutet die Vereinigung von 1 Atom Stickstoff mit 3 Atomen Wasserstoff, Na_3PO_4 eine Verbindung, in deren Molekül 3 Atome Natrium, 4 Atome Sauerstoff und 1 Atom Phosphor enthalten sind. Die Kenntnis der Atomgewichte, deren Zahlenwerte im Artikel „Atomlehre“ mitgeteilt werden, gestattet für Verbindungen von bekannter Zusammensetzung ohne weiteres die Angabe der Molekulargewichte, die, ebenso wie das Molekül aus der Summe der dasselbe bildenden Atome besteht, durch die Summe der in der Verbindung enthaltenen Atomgewichte gegeben sind. Beispielsweise sind die Atomgewichte von Na = 23,0, Cl = 35,5, Fe = 55,9, O = 16,0; daraus ergibt sich das Molekulargewicht des Natriumchlorids NaCl = 23,0 + 35,5 = 58,5; das des Eisenoxyds Fe_2O_3 = 111,8 + 48,0 = 159,8 usw. Direkt lassen sich die Molekulargewichte von nicht verdampfbaren bezw. löslichen Verbindungen auf Wegen ermitteln, die den für die Ermittelung der Atomgewichte dienenden (s. oben) ganz analog sind (über die Berechtigung dieser Verfahren vgl. den Artikel „Molekularlehre“).

4. Das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Verbindungen, die sich vollständig in gasförmige Elemente zerlegen lassen, oder aus solchen entstanden sind, enthalten diese Elemente in Mengen, die in ganz einfachen Volumverhältnissen stehen. So entsteht z. B. die Chlorwasserstoffsäure aus 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Chlor. Ist von einem der beiden Elemente ein das des anderen übertreffendes Volumen zugegen, so bleibt dieses Mehr bei der Vereinigung der Elemente zur Verbindung unbenutzt. Das Wasser entsteht aus den beiden Elementen Wasserstoff und Sauerstoff stets in der Weise, daß auf 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumen Wasserstoff kommen. Das Ammoniak entsteht aus 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff. Diese Ergebnisse lassen sich in ein Gesetz zusammenfassen:

„Von Gasen, die sich miteinander verbinden, treten stets in einfachem rationalem Zahlenverhältnis stehende Volumina in Reaktion.“

Man ist übereingekommen, bei derartigen Reaktionen zunächst die quantitativen Beziehungen in der Weise anzugeben, daß man die Volumverhältnisse der an der Reaktion beteiligten Gase durch Indizes an den Formelzeichen wiedergibt. Dabei wird dem Element, das mit dem kleinsten Volumen in die Verbindung eintritt, der Wert 1 gegeben, der nicht besonders bezeichnet wird. Demnach ist die Formel für Salzsäure HCl, für Wasser H_2O für Ammoniak NH_3. Es bedeutet also z. B. die Formel N_2O_5, daß in dieser Verbindung 2 Volumina Stickstoff mit 5 Volumina Sauerstoff in Reaktion getreten sind.

In dieser Volumbezeichnung liegt aber gleichzeitig eine Gewichtsbezeichnung, denn die Gewichte gleicher Volumina der verschiedenen Gase sind verschieden, jedes für sich ist aber unter bestimmten physikalischen Bedingungen, als deren Normalwert eine Temperatur von 0° und ein Druck von 760 mm Quecksilber gewählt ist, konstant. Bei der Prüfung der Gewichte gleicher Volumina der verschiedenen Elemente hat sich herausgestellt, daß der Wasserstoff das bei weitem leichteste Element ist. Wir können deshalb das Gewicht eines bestimmten Volumens Wasserstoff willkürlich als Maßstab wählen, um damit die Gewichte der anderen Gase auszudrücken. Gibt man dem Wasserstoff das Gewicht 1, so findet man z. B. für den Sauerstoff das Gewicht 16, für den Stickstoff das Gewicht 14, für Chlor das Gewicht 35,45, wobei also jede dieser Zahlen angibt, um wievielmal ein Raumteil der bezüglichen Elemente schwerer ist, als ein gleicher Raumteil Wasserstoff (Näheres siehe in dem Artikel „Chemische Formeln“).

Bei dem konstanten Volumgewicht der gasförmigen Elemente kann man das Gesetz:

„Von Gasen, die sich miteinander verbinden, treten stets in einfachem rationalem Zahlenverhältnis stehende Volumina in Reaktion“ ohne weiteres auf die Gewichtsverhältnisse ausdehnen.

Da durchaus nicht alle Stoffe leicht vergasbar sind, sondern manche nur unter Bedingungen, bei denen ihre nähere Untersuchung nicht möglich ist, in Dampf von ausreichender Konzentration übergeführt werden können (manche Metalle z. B. verdampfen erst bei 2000° merklich), so ist es von größter Bedeutung, ein allgemeines, auf die Gewichtsverhältnisse sich beziehendes Gesetz aufstellen zu können. Ein solches haben wir in dem Gesetz der konstanten Proportionen; es lautet:

„Die Elemente vereinigen sich zu Verbindungen, nicht in beliebigen, sondern nur in ganz bestimmten unabänderlichen Gewichtsverhältnissen.“

So besteht z. B. die Salzsäure immer aus einem Gewichtsteil Wasserstoff und 35,45 Gewichtsteilen Chlor, gleichgültig, woher die Salzsäure stammt, und wieviel Wasserstoff oder Chlor man bei der Reaktion angewandt hat. Dasjenige Element, das bei der Reaktion in einer die angegebenen Gewichtsverhältnisse übersteigenden Menge zugegen war, bleibt als freies Element unbenutzt übrig. So besteht ferner das Wasser immer aus 2 Gewichtsteilen Wasserstoff und 16 Gewichtsteilen Sauerstoff. Das gewöhnliche Kochsalz, eine Verbindung zwischen dem metallischen Element Natrium und dem Element Chlor, enthält immer genau 23 Gewichtsteile Natrium auf 35,45 Gewichtsteile Chlor. Die Konstanz dieser Gewichtsverhältnisse unterscheidet eine chemische Verbindung von einem physikalischen Gemenge (vgl. den Artikel „Chemische Verbindungen“ 2).

Da viele Elemente sich direkt mit dem leichtesten Element, dem Wasserstoff, verbinden, so kann man das Gewicht eines Elementes angeben, welches gerade mit einem Gewichtsteil Wasserstoff in Verbindung tritt. Z. B. kommen in der Salzsäure auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 35,45 Gewichtsteile Chlor; im Wasser sind 8 Gewichtsteile Sauerstoff mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff vereint; im Ammoniak sind 4,67 Gewichtsteile Stickstoff mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbunden. Man nennt die Zahlen, welche angeben, wieviel Gewichtsteile eines Elementes mit einem Gewichtsteil Wasserstoff sich vereinigen können, das Verbindungsgewicht oder Aequivalentgewicht des Elementes bezogen auf den Wasserstoff.

Häufig haben Elemente die Fähigkeit, sich in verschiedenen Verhältnissen miteinander zu vereinigen. So entsteht bei der chemischen Reaktion zwischen Stickstoff und Sauerstoff eine ganze Reihe von Verbindungen: Stickstoffoxydul N_2O: 28 Gewichtsteile Stickstoff auf 16 Gewichtsteile Sauerstoff; Stickoxyd NO: 14 Gewichtsteile Stickstoff auf 16 Gewichtsteile Sauerstoff; Stickstoffdioxyd NO_2: 7 Teile Stickstoff auf 16 Teile Sauerstoff.

Berücksichtigt man außer den Gewichtsverhältnissen bei den oben angegebenen Verbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff auch die Volumvereinigungsverhältnisse, so findet man für N_2O: 2 Volumina Stickstoff + 1 Volumen Sauerstoff; für NO: 1 Volumen Stickstoff + 1 Volumen Sauerstoff; für NO_2: 1 Volumen Stickstoff + 2 Volumen Sauerstoff. Das geht aus den angegebenen Formeln hervor. Das Gesetz der konstanten Proportionen bedarf also für solche Elemente, die sich mit einem anderen in mehreren Verhältnissen verbinden können, einer Erweiterung. Man nennt diese das Gesetz der multiplen Proportionen. Es lautet:

Kann sich ein Gewichtsteil eines Elementes mit verschiedenen Mengen eines zweiten verbinden, so stehen diese Gewichtsmengen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen (vgl. zu diesem Abschnitt den Artikel „Atomlehre“).

5. Das periodische System der Elemente. Bei der Ordnung der Elemente nach ihren Atomgewichten haben sich gewisse Regelmäßigkeiten ergeben, deren periodische Natur zur Aufstellung eines periodischen Systems der Elemente geführt hat. Schon im Jahre 1829 fand Döbereiner, daß häufig drei Elemente, deren chemische Eigenschaften große Aehnlichkeit aufweisen, wie Lithium, Natrium, Kalium, gleiche Differenzen in ihren Atomgewichten zeigen.

Andere Elemente wieder, die in ihren Eigenschaften sich sehr nahe stehen wie Eisen, Kobalt, Nickel, zeigen auch nahezu übereinstimmende Atomgewichte. Diese systematische Art der Zusammenstellung der Elemente, als Döbereinersche Triaden bezeichnet, wurde durch das vollkommenere periodische System von Mendelejeff und Lothar Meyer abgelöst. In demselben werden physikalische und chemische Eigenschaften der Elemente als Funktionen ihrer Atomgewichte dargestellt, und zwar als periodische Funktionen. Es zeigt sich nämlich, daß, wenn man mit dem leichtesten Element nach dem Wasserstoff, dem Helium, dessen Atomgewicht 4 ist, beginnend, alle Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte in einer horizontalen Reihe anordnet, nach je 8 Elementen ein Element auftritt, daß mit dem um 8 Stellen zurückstehenden sehr große Aehnlichkeit besitzt.

Der Wert einer solchen Systematik besteht darin, daß sowohl die chemischen, wie die physikalischen Eigenschaften zum großen Teil den gleichen Gesetzen der Periodizität folgen. So vor allem die Wertigkeit, ferner das elektrische Verhalten usw. Die Sauerstoffverbindungen der positiven Elemente (Metalle) sind die Basen, während die Wasserstoffverbindungen der negativen Elemente die Säuren bilden (Genaueres siehe in den Artikeln „Chemische Elemente", „Basen" und „Säuren".)

6. Valenztheorie. Die Atom- und Molekulartheorie (vgl. die Artikel „Atomlehre" und „Molekularlehre"), welche den gesamten chemischen Anschauungen zugrunde liegt, hat zu einzelnen spezielleren Theorien geführt, die für die Entwickelung der chemischen Wissenschaft von großer Bedeutung geworden sind. In erster Linie ist es die an die Wertigkeitserscheinungen (vgl. den Artikel „Aequivalent") der Elemente anknüpfende Valenzlehre (s. den Artikel „Valenzlehre"), welche bestimmte Vorstellungen über die Atomverkettung innerhalb eines Moleküls veranlaßt hat und die Grundlage der Konstitutions- und Konfigurationslehre bildet (vgl. den Artikel „Konstitution"). Der aus den Substitutionserscheinungen abgeleitete Begriff der „chemischen Wertigkeit" ist identisch mit dem der Valenz (s. unter 2). Im weiteren Ausbau der Lehre hat man sich nicht mit der quantitativen Formulierung des Valenzbegriffes begnügt, sondern ihn mit bestimmten räumlichen Vorstellungen verbunden. Man nimmt zur Erklärung der verschiedenen Wertigkeit oder Valenz der einzelnen Elemente an, daß die chemische Kraft nicht in allen Richtungen des Raumes gleichmäßig, sondern nur in bestimmten Richtungen wirksam ist, so daß das Elementaratom als mit Strahlen versehen, die die Richtungen der Kraftlinien bezeichnen, gedacht wird. Die Anzahl der Strahlen ist gleich der Wertigkeit jedes Elementes. Danach besitzt das Wasserstoffatom einen, das Sauerstoffatom zwei, das Stickstoffatom drei, das Kohlenstoffatom vier Valenzstrahlen usw. Sind alle Strahlen durch andere chemische Valenzen, die anderen Atomen angehören, gebunden, so spricht man von einer Absättigung der Valenzen. Sind noch Valenzstrahlen unbenutzt, so resultiert die ungesättigte Verbindung, die eben durch die Möglichkeit weiterer Valenzbetätigung charakterisiert ist.

Von besonderer Bedeutung ist die Valenzlehre in ihrer Anwendung auf die Kohlenstoffchemie geworden. Die Annahme einer konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms hat zu der Vorstellung der Konstitution organischer Verbindungen geführt, die im wesentlichen die gegenseitige Absättigung der Valenzen mehrerer Kohlenstoffatome untereinander berücksichtigt. Dadurch entstehen Kohlenstoffskelette, wobei die noch nicht abgesättigten Kohlenstoffvalenzen der einzelnen Atome durch die Valenzen anderer Elemente abgesättigt werden können.

Die räumliche Vorstellung der Kohlenstoffvalenzen, die nach den Ecken eines regulären Tetraeders vom Mittelpunkt desselben aus, in dem das Kohlenstoffatom gedacht ist, sich erstrecken, hat zu der Stereochemie oder der Lehre von der Atomlagerung im Raum (vgl. den Artikel „Isomerie") geführt.

Die Valenzauffassung hat bezüglich ihrer quantitativen Auslegung manche Modifikationen erfahren. Während man anfangs geneigt war, jedem Element eine bestimmte Wertigkeit zuzuschreiben, zeigte es sich bald, daß eine große Anzahl von Elementen mit ganz verschiedener Wertigkeit zu fungieren vermag. So sind Kupfer, Quecksilber, ein- und zweiwertig, das Eisen, das Chrom zwei-, drei- und höherwertig, die Halogene ein- bis siebenwertig usw., so daß man dazu übergehen mußte, die Valenz eines Elementes als einen dehnbaren Begriff aufzufassen, der sich in vielen Fällen als abhängig von den physikalischen und chemischen Versuchsbedingungen erwies.

Am längsten hat sich der Begriff einer konstanten Valenz bei dem Kohlenstoff erhalten, in dem man hier bei den scheinbaren Ausnahmen das Hilfsmittel mehrfacher Bindung zwischen Kohlenstoffatomen annahm, wenn auch die Existenz des Kohlenoxyds neben der Kohlensäure deutlich auf die Möglichkeit eines zweiwertigen Kohlenstoffs hinwies.

Man ist jetzt dazu übergegangen, die Valenzbetätigung auch für den Kohlenstoff noch weiter zu spezialisieren, indem man neben den Hauptvalenzen die Betätigung von Nebenvalenzen annimmt, eine Auffassung, die sich nicht nur in der organischen Chemie, sondern speziell auch bei den komplexen Verbindungen des Kobalts, Chroms, Platins u. a. als ungemein fruchtbar erwiesen hat.

Alles Nähere über das sehr verwickelte Problem der Valenz, speziell auch über die Deutung des Valenzbegriffes vom Standpunkt der modernen Elektronik aus (Stark, Kauffmann) wird in dem Artikel „Valenzlehre" dargelegt.

7. Affinität. Elektrochemischer Dualismus. Elektroaffinität. Die bei der Valenzbetätigung wirksame chemische Kraft nennt man die Affinität der Elemente. Ueber das Wesen dieser Kraft suchte man

durch Vergleiche mit anderen Anziehungs- und Abstoßungserscheinungen, die der chemischen Verwandtschaft oder ihrem Fehlen entsprechen, Aufschluß zu erhalten.

Bevor Newton die allgemeine Eigenschaft der Körper, sich gegenseitig anzuziehen, die Gravitation, aufgedeckt hatte, suchte man die Ursache für die Verkettung der Atome in ihrer Gestalt. Der Italiener Borrelli und der Franzose Lemery vertraten in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts eine Hypothese der chemischen Affinität, nach der Haken und Oesen, Vorsprünge und Zacken die Vereinigung der zueinander passenden Formen ermöglichen, anderer verhindern. Das Newtonsche Gravitationsgesetz hingegen als Ursache der chemischen Anziehung der Atome gedacht, ergab Konsequenzen, die nicht mit den Tatsachen übereinstimmten. Die chemische Verwandtschaft wächst nicht mit den reagierenden Massen, wie es das Schwerkraftgesetz verlangt. In einem Wassermolekül ist eine stets gleich bleibende Menge Wasserstoff mit einer stets gleich bleibenden Menge Sauerstoff vereinigt, in welchen Massen auch Wasserstoff und Sauerstoff ihre anziehenden Wirkungen aufeinander ausüben. An dieser Divergenz zwischen theoretischer Forderung und Wirklichkeit scheiterte diese am eingehendsten von dem Franzosen Berthollet (1748 bis 1822) vertretene Hypothese. Zudem reichte der Grundgedanke allein nicht aus, den Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft auch nur qualitativ gerecht zu werden. Für die Trennung der Atome voneinander mußten andere Annahmen hinzugezogen werden, wie die elastischer, d. h. der Vereinigung widerstrebender Kräfte.

Man ging deshalb auf elektrische und magnetische Phänomene über, die die Erscheinungen der polaren Anziehung und Abstoßung bieten. Wenn jedes Atom elektrische oder magnetische Kräfte betätigen kann, positive oder negative, so ergeben sich Anhaltspunkte für eine Erklärung der chemischen Verwandtschaft und der Unfähigkeit, eine Affinität auszuüben. Die Versuche einer elektrochemischen Hypothese der Affinität sind von Davy (1778 bis 1829), Berzelius (1779 bis 1848) und Helmholtz (1821 bis 1894) angestellt worden.

Davys Anschauungen fußen auf der Erscheinung der Kontaktelektrizität. Kupfer z. B. wird in Berührung mit Schwefel positiv, der Schwefel selbst also negativ elektrisch. Infolgedessen müssen sich die beiden Stoffe nach ihrer elektrischen Ladung anziehen. Davy glaubte, daß die Atome zweier miteinander in Reaktion tretender Stoffe durch die Berührung entgegengesetzte elektrische Ladungen aufnehmen. Sind diese Ladungen genügend stark, so werden die entgegengesetzt elektrisierten Atome sich dicht aneinanderlagern und eine chemische Verbindung bilden. Diese kann wieder gelöst werden, wenn ein neues Atom mit noch stärkerer Ladung eins der verbundenen an sich reißt, und das andere hierdurch in Freiheit setzt.

Von Davys Anschauung, nach der die elektrischen Ladungen erst durch die Berührung verschiedener Atome entstehen, unterscheidet sich die von Berzelius durch die Annahme, daß alle Atome von vornherein elektrisch-magnetische Pole besitzen, also kleine Magnete mit positivem und negativem Pol sind. Diese beiden Pole sind nicht gleich kräftig gedacht. Einer ist gewöhnlich stärker als der andere, so daß er dem ganzen Atom einen elektropositiven oder elektronegativen Charakter zu geben vermag. Die vorwiegend positiven Teilchen reagieren mit den vorwiegend negativen. Die entstehende Verbindung ist wieder elektropositiv oder -negativ, je nach dem Ueberschuß der Elektrizitätsart, die an den freien Polen verbleibt und hierdurch zur weiteren Reaktion befähigt.

Auch diese Anschauungen traten in ihren Folgerungen mit den tatsächlichen Verhältnissen in Widerspruch. Die einatomigen Dämpfe, wie z. B. Metalldämpfe, müssen danach elektrisch geladen sein, während sie in Wirklichkeit keine Spur freier elektrischer Ladung besitzen. Vor allem auch ließen sich Erscheinungen der organischen Chemie nicht mit der Hypothese in Einklang bringen. Die elektrisch entgegengesetzte Natur einzelner Elemente, wie des elektropositiven Wasserstoffs und des elektronegativen Chlors zeigte sich durchaus nicht in einer, der Berzeliusschen Hypothese entsprechenden Weise ausgeprägt. Beide Elemente können sich in einer organischen Verbindung gegenseitig ersetzen, ohne der letzteren Charakter nennenswert zu beeinflussen.

Die Helmholtzsche elektrochemische Hypothese schließt sich an den Begriff der elektrisch geladenen Atome, der „Ionen" (vgl. den Artikel „Ionen"), an. Auf einem Atom eines einwertigen Elementes sitzt das kleinste mögliche Elektrizitätsquantum, ein „elektrisches Atom" (in der heutigen Ausdrucksweise ein „Elektron", vgl. den Artikel „Elektron"), das je nach der chemischen Natur des Elementes positiv oder negativ ist. Zwischen entgegengesetzt elektrisch geladenen Atomen findet gemäß dem elektrostatischen Grundgesetz Anziehung, zwischen den gleichgeladenen Abstoßung statt. Danach sind also die elektrischen Atome die eigentlichen Träger der chemischen Affinität und reißen die stofflichen Atome, an denen sie haften, mit sich.

Diese Helmholtzsche Modifikation der Affinitätshypothese versagt aber auch in einem wichtigen Punkte. Da es elementare Moleküle, wie Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle gibt, in denen die das Molekül bildenden Atome durch Affinitätskräfte, d. h. im Sinne Helmholtz' durch entgegengesetzte elektrische Ladungen zusammengehalten werden, müßten sowohl positive wie negative Sauerstoff- und Wasserstoffatome existieren. In der Tat ist aber noch niemals an einem Element die Fähigkeit beobachtet worden, sowohl mit positiven, wie mit negativen elektrischen Atomen dauernd verbunden zu sein. Der Sauerstoff hat immer negative, der Wasserstoff immer positive Ladung. Die Konsequenz der wechselnden Ladungen auf elementaren Atomen entspricht nicht der Wirklichkeit.

Man hat weiter versucht, den Affinitätsbegriff mit den elektrischen Erscheinungen in der Art in Zusammenhang zu bringen, daß man die Arbeit, die nötig ist, um ein Atom von seiner elektrischen Ladung zu trennen, als sogenannte Elektroaffinität bestimmte. Jede elektrische Ladung oder jedes Elektron haftet an dem Atom mit einer gewissen „Haftintensität". Dieselbe ist eine mit dem elementaren Atom gegebene Eigenschaft, die in ihren Variationen bei den einzelnen Elementen zweifellos mit dem gesamten chemischen Charakter des Elementes in naher Beziehung steht. Jedoch hat der Begriff der Elektroaffinität noch keine umfassende Bedeutung in der Valenzlehre gefunden (vgl. dazu den Artikel „Valenzlehre").

8. Kinetische Theorie der Materie. Die bereits im Jahre 1738 von Daniel Bernoulli entwickelte kinetische Gastheorie geht von der Annahme aus, daß die Gasmoleküle eine eigene Bewegungsfähigkeit besitzen, und sich mit großer Geschwindigkeit geradlinig durch den Raum bewegen, bis sie auf ein anderes Teilchen prallen, wodurch ihre Bewegung in andere Richtung geleitet wird. Treffen die Stöße der Moleküle eines Gases die Wand des Gefäßes, so bildet die Summe der Stöße, welche die Wand aufnimmt, den Druck des Gases. Dabei ist die Annahme gemacht, daß sich die Moleküle wie elastische Kugeln verhalten, und daß der Zwischenraum zwischen ihnen im Verhältnis zu ihrer Größe so beträchtlich ist, daß die zwischen den Molekülen herrschenden Anziehungskräfte die Beweglichkeit nicht in nennenswertem Umfange zu hemmen vermögen.

Mit Hilfe der kinetischen Vorstellung läßt sich die Avogadrosche Hypothese, daß in gleichen Volumen sämtlicher Gase bei den gleichen physikalischen Bedingungen die gleiche Anzahl Moleküle enthalten ist, theoretisch ableiten. Wenn der Druck tatsächlich nur von dem Stoß der an die Wandung anprallenden Gasmoleküle herrührt, so muß er bestimmt sein von der Anzahl der vorhandenen Moleküle, denn von dieser hängt ja die Anzahl der Stöße ab, welche die bewegten Moleküle in einer bestimmten Zeit gegen die Wandung ausführen können: d. h. der von einer Gasmasse ausgeübte Druck ist dem von ihr eingenommenen Volumen umgekehrt proportional. Wird das Volumen eines Gases auf $^1/_2$, $^1/_3$ usw. verkleinert, so steigt sein Druck auf das 2-3-usw. fache. Diese Folgerung steht mit den Tatsachen im Einklang, wie das Boyle-Mariottesche Gesetz lehrt. Man kann dasselbe auch in der Form ausdrücken: Der Druck eines Gases ist der Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit oder seiner molekularen Konzentration proportional.

Der weitere Ausbau der kinetischen Theorie zeigt nun, daß der Gasdruck verschiedener Gase außer von der Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit auch von ihrer Masse und dem Quadrat der Geschwindigkeit, mit der sie sich durchschnittlich bewegen, abhängt. Bezeichnen wir mit N, M, u die Zahl der Moleküle eines Gases in der Volumeinheit, ihre Masse und ihre Geschwindigkeit, mit N_1, m_1, u_1 die entsprechenden Größen eines zweiten Gases bei derselben Temperatur, so sind die Drucke:

$$p = kNmu \text{ und } p_1 = kN_1m_1u_1,$$

wobei k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Falls diese beiden Drucke gleich sind, also:

$$Nmu = N_1m_1u_1$$

ist, läßt sich experimentell nachweisen, daß mu und m_1u_1 bei beiden Gasen den gleichen Wert besitzen. Es tritt nämlich bei der Mischung zweier Gase von gleichem Drucke und gleicher Temperatur keinerlei physikalische Erscheinung ein, was der Fall wäre, wenn jene beiden Produkte, die sogenannten lebendigen Kräfte der Molekülgattungen, verschiedene Werte haben würden. Aus der Gleichheit

$$mu = m_1u_1$$

folgt aber

$$N = N_1,$$

d. h. die Avogadrosche Hypothese, daß Gase von gleichem Druck und gleicher Temperatur im gleichen Volumen dieselbe Anzahl Moleküle enthalten.

Da mN die Masse sämtlicher Moleküle in der Volumeinheit oder die Dichte des Gases bedeutet, welche sich leicht experi-

mentell ermitteln läßt, kann man aus der Gleichung:

$$p = kNmu$$

die mittlere Geschwindigkeit der molekularen Bewegung u berechnen. So ergibt sich die Geschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle bei 0° zu 184 km pro Sekunde, für Sauerstoff zu 461 m, für Stickstoff zu 492 m (vgl. hierzu auch den speziellen Artikel „Kinetische Theorie der Materie").

Gemäß der mit Hilfe der Avogadroschen Hypothese festgestellten Molekulargewichtstabelle ist man imstande, die nämliche Anzahl Moleküle eines Elementes oder einer Verbindung auf das gleiche Volum zu bringen, indem man die Molekulargewichte in Grammen als die vergleichbaren Gewichte der Gase wählt. So enthält ein Liter Gas, in dem 2 Gramm Wasserstoff oder 32 Gramm Sauerstoff oder 28 Gramm Stickstoff oder 44 Gramm Kohlensäure sich befinden, stets die gleiche Anzahl der verschiedenen Molekülarten. Man bezeichnet die durch die Molekulargewichtszahl gegebene Grammzahl als Gramm-Molekül oder als Mol (vgl. den Artikel „Molekularlehre"). Ein Mol irgendeines Gases enthält also stets dieselbe Anzahl Moleküle. Dann muß nach der kinetischen Gastheorie ein Mol irgendeines Gases im Raum eines Liters denselben Druck ausüben und zwar beträgt dieser sogenannte „Moldruck" bei 0° 22,4 Atmosphären.

Unter spezifischem Gewicht G versteht man das Gewicht eines Liters des Gases bei 0° unter einer Atmosphäre Druck. Um aus ihm und dem Molekulargewicht M den Moldruck p_0 zu bestimmen, dient die Gleichung $M:G = p_0$.

Die kinetische Gastheorie hat sich in ihrer Uebertragung auf gelöste Stoffe in der Lehre vom osmotischen Druck gleichfalls ungemein fruchtbar erwiesen (vgl. den Artikel „Osmotische Theorie"). Die Möglichkeit dieser Uebertragung beruht auf der von van't Hoff gefundenen Erkenntnis, daß man in verdünnten Lösungen den gelösten Körper so betrachten darf, als ob er in dem durch die Menge des Lösungsmittels gegebenen Volum als Gas vorhanden wäre.

Schließlich hat die kinetische Theorie der Materie auch bei der Lehre vom chemischen Gleichgewicht und der Reaktionskinetik große Dienste geleistet (vgl. den Artikel „Chemische Kinetik"). Eine anschauliche Ableitung des Massenwirkungsgesetzes und der reaktionskinetischen Grundgleichungen ergibt sich aus der Annahme, daß die Moleküle vermöge ihrer Beweglichkeit zusammenstoßen und durch diesen Zusammenstoß die mögliche Umsetzung herbeiführen. Aus dieser Annahme folgt die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit einer Reaktion und der Anzahl der Zusammenstöße. Da die letztere von der Anzahl der in einem bestimmten Raum enthaltenen Moleküle abhängt, d. h. von der Konzentration, so ist mit dieser Vorstellung die Proportionalität zwischen der Konzentration der Reaktionskomponenten und der Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar gegeben.

9. Anzahl der Moleküle in der Einheit. Molekulare Dimension und Wirkungssphäre. Aus der kinetischen Gastheorie ergeben sich außer der Geschwindigkeit der Gasmoleküle noch Anhaltspunkte für die Größe der Moleküle und ihre Anzahl in der Volumeinheit. Beobachtungen über die Diffusionsgeschwindigkeit, die Wärmeleitung und die Reibung der Gase liefern Daten, aus denen man berechnen kann, wie groß durchschnittlich die Strecke ist, die ein Molekül durchlaufen kann, ohne mit einem zweiten zusammenzutreffen. Diese, als mittlere freie Weglänge bezeichnete Strecke, ist bei den meisten Gasen bei normalem Druck und Zimmertemperatur kleiner als der 10000ste Teil eines Millimeters. Daraus läßt sich weiter der Schluß ziehen, daß in einem ccm eines beliebigen Gases etwa 20 Trillionen Moleküle enthalten sind (Loschmidtsche Zahl). Aus dem Gewicht des ccm Gas läßt sich zusammen mit dieser Zahl das Gewicht der einzelnen Gasmoleküle berechnen. Für Wasserstoff folgt so, daß ein Molekül 0,000 000 000 000 000 000 004 mg wiegt.

Die Annahme der unabhängigen Beweglichkeit der einzelnen Moleküle wird dann hinfällig, wenn sie sich einander zu sehr nähern und in die sogenannte Wirkungssphäre der einzelnen Moleküle gelangen. Dann beginnt eine Ablenkung aus der bisherigen Bewegungsrichtung, die als durch Stoßwirkung oder Fernwirkung hervorgerufen betrachtet werden kann. Es hat sich als notwendig erwiesen, dabei vorauszusetzen, daß der Radius der Wirkungssphäre klein gegenüber dem Molekularabstand, groß aber gegenüber dem Durchmesser eines Moleküls selbst ist.

10. Inkompressibles Volum. Nach dem Gesetze von Boyle ist das Produkt aus Druck und Volumen bei konstanter Temperatur konstant: $p.v = \text{Konst.}$ (vgl. den Artikel „Gase"). Dieses Gesetz ist aber für kein Gas streng richtig, weil einerseits die Moleküle eine Anziehung aufeinander ausüben, die natürlich um so stärker ist, je mehr sich die Moleküle einander nähern. Andererseits nehmen die Moleküle selbst einen starren Raum ein, da sie ja körperliche Dimensionen besitzen, welche bei allen Aende-

rungen der physikalischen Bedingungen unverändert bleiben. Man nennt den von den Molekülen selbst ausgefüllten Raum das inkompressible Volum des Gases. Bezeichnet man dasselbe mit b, so ist das veränderliche Gasvolumen mithin v—b. Der Anziehung der Gasmoleküle aufeinander kann man rechnerisch dadurch gerecht werden, daß man den Druck um ein Korrektionsglied $a:v^2$ vergrößert, wobei a für jedes Gas eine die Anziehung der Moleküle definierende Konstante bedeutet; diese Anziehung, die als Gravitation aufgefaßt werden kann, ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens.

Durch diese Ueberlegungen geht die Boylesche Formel in die Gleichung von van der Waals über.

$$(v-b)\left(p+\frac{a}{v^2}\right) = \text{Konst.}$$

Die van der Waalssche Gleichung gilt bei starkem Druck, bei dem durch die Annäherung der Moleküle sowohl die gegenseitige Anziehung relativ groß wird, als auch das inkompressible Volumen einen nicht mehr zu vernachlässigenden Anteil des Gesamtvolumens ausmacht, sowie bei sehr tiefen Temperaturen (vgl. die Artikel „Aggregatzustände“, „Flüssigkeiten“, „Kinetische Theorie der Materie“).

11. Brownsche Molekularbewegung. In kolloiden Lösungen, die als äußerst feine Suspensionen betrachtet werden können, sind die suspendierten Teilchen nicht in Ruhe, sondern in stetiger, schwingender Bewegung, die man als Brownsche Bewegung bezeichnet. Man kann dieselbe mittels des Mikroskops messend verfolgen. Bei solchen Untersuchungen haben sich einige Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen. Die Schwingungsamplitude ist bei gegebener Teilchengröße der Zähigkeit des Dispersionsmittels (d. h. der Flüssigkeit, die das Kolloid suspendiert enthält) umgekehrt proportional. Ferner ist die Schwingungsdauer um so größer, je größer die Amplitude ist, d. h. die Geschwindigkeit der Teilchen ist praktisch unabhängig vom Dispersionsmittel. Die Eigenschaften der Brownschen Bewegung haben sich zum Teil mittels der kinetischen Gastheorie theoretisch entwickeln und darstellen lassen. Der Einfluß der Temperatur auf die Brownsche Bewegung ist ziemlich groß. Zwischen 20° und 70° scheint das Quadrat der Geschwindigkeit geradlinig mit der Temperatur anzusteigen (vgl. den Artikel „Disperse Gebilde“).

12. Konstitution und Konfiguration der Moleküle. Die Tatsache der Isomerie (vgl. den Artikel „Isomerie“), d. h. der Fälle, in denen zwei oder mehr chemische Verbindungen von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen, gab die Veranlassung, den ein Molekül bildenden Atomen einen bestimmten Aufbau, welchen man als die Konstitution oder die Struktur des Moleküls bezeichnet, zuzuschreiben. Man faßt die speziell für die organischen Verbindungen wichtige Frage der Konstitution so auf, daß die chemischen Affinitäten von Atom zu Atom sich betätigen, so daß die Atome innerhalb des Moleküls eine Kette (eine gerade oder eine verzweigte) oder auch einen Ring bilden. Jedes Atom ist an den Gesamteigenschaften des Moleküls beteiligt. Entscheidend aber für das ganze Verhalten des Moleküls ist die Art und Weise und die Reihenfolge, in der die Atome miteinander verkettet sind.

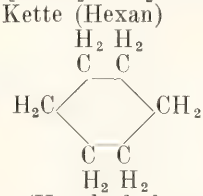
Man stellt diese Verhältnisse durch die Konstitutions- oder Strukturformeln dar. Da speziell der Kohlenstoff vierwertig ist und die Fähigkeit besitzt, sich mit anderen Kohlenstoffatomen zu verketten, so können die noch nicht abgesättigten Valenzen der einzelnen Kohlenstoffatome weiter mit anderen Atomen oder Atomgruppen in chemische Bindung treten. Diese Tatsache erklärt die ungeheure Zahl der organischen Verbindungen und die Möglichkeit der Synthese weiterer Verbindungen.

In einer Kette sind die Valenzen des Anfangs- und des Endgliedes durch andere Atome oder Atomgruppen vollständig abgesättigt, und zwar so, daß auch die Letzteren hierbei keine freien Valenzen mehr behalten. Ein Ring dagegen kommt dann zustande, wenn sämtliche Kohlenstoffatome untereinander verbunden sind:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Kette (Hexan)

oder



Ring (Hexahydrobenzol)

(vgl. hierzu die Artikel „Konstitution“, „Systematik der organischen Verbindungen“).

13. Stereochemische Betrachtungen. Es zeigte sich, daß die Konstitutionsformeln nicht für alle Fälle von Isomerien ausreichten. Man fand Verbindungen, die trotz vollständig übereinstimmender Konstitution mehr oder weniger verschiedene Eigenschaften besitzen. Im einfachsten Falle stimmen alle physikalischen und chemischen

Eigenschaften überein, mit Ausnahme des Verhaltens gegenüber dem polarisierten Licht. Wurde dessen Schwingungsebene durch eine Verbindung nach rechts gedreht, so fand durch sein Isomeres, das sonst vollständig mit ihm übereinstimmte, die Drehung um denselben Betrag nach der entgegengesetzten Seite statt. Solche Verhältnisse finden sich z. B. bei der Milchsäure. Um diese und kompliziertere Isomeriefälle bei gleicher Konstitution aufzuklären ging man dazu über, die Atome im Raume orientiert darzustellen, nicht wie bei den Konstitutionsformeln in einer Ebene. Die chemischen Formeln, welche die räumliche Anordnung der Atome im Molekül wiedergeben sollen, nennt man *Konfigurationsformeln* oder *Raumformeln*. Die Lehre von der räumlichen Anordnung der Atome nennt man *Stereochemie*. Sie ist begründet von *van't Hoff* und *Le Bel* und basiert auf der Vorstellung, daß das Kohlenstoffatom in der Mitte eines gleichseitigen Tetraeders gedacht wird, nach dessen vier Ecken sich die vier Valenzen des Kohlenstoffs erstrecken. Es zeigt sich nun, daß nur in dem Falle, in welchem die vier Valenzen des Kohlenstoffs durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen abgesättigt sind, zwei Verbindungen denkbar sind, die trotz ihrer völligen Uebereinstimmung in der Zusammensetzung in einem Punkte verschieden bleiben. Sie können im Tetraedermodell nicht zur Deckung gebracht werden, sondern verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Man nennt ein Atom, dessen vier Valenzen mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen gesättigt sind, ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom". In der Tat besitzen alle Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom die Möglichkeit in zwei verschiedenen, *stereoisomeren* Formen aufzutreten, die sich in nichts, als in dem Sinne ihrer optischen Aktivität gegenüber dem polarisierten Licht unterscheiden und *optische Antipoden* genannt werden. Ein Stoff mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom $\overset{*}{C}$ ist z. B. die Milchsäure

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H_3C-\overset{*}{C}-OH \\ | \\ H \end{array}$$

Gleichzeitig ergab sich, daß die Fähigkeit, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes zu drehen, an den Besitz asymmetrischen Kohlenstoffs gebunden ist. Nur Verbindungen mit solchen Kohlenstoffatomen zeigen optische Aktivität. Im einfachsten Falle, in dem das Molekül nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, sind zwei stereoisomere Verbindungen möglich, die man nach dem Sinne ihrer optischen Aktivität als *Rechts-* oder *Linksverbindungen* (d- und l-Verbindungen) bezeichnet. Ein Gemisch der beiden Stereoisomeren, das beide in gleicher Menge enthält, nennt man ein „racemisches".

Die Verhältnisse werden komplizierter, wenn es sich um Substanzen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen handelt. So besitzt z. B. die Weinsäure

$$\begin{array}{c} \quad OH \;\; OH \\ \quad | \quad\;\; | \\ HOOC-\overset{*}{C}-\overset{*}{C}-COOH \\ \quad | \quad\;\; | \\ \quad H \quad\; H \end{array}$$

zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und existiert daher zunächst in den beiden Formen der d- und l-Weinsäure. Außerdem aber können in dem Fall, in dem die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome je einer gleich zusammengesetzten Hälfte des Moleküls angehören, die an ihnen sitzenden Atomgruppen in einer solchen Anordnung sein, daß sich die optische Aktivität der beiden Hälften gerade kompensiert. Dann entsteht eine inaktive Verbindung, die aber nicht als racemisches Gemisch aufgefaßt werden kann. In der Weinsäuregruppe heißt diese Verbindung Mesoweinsäure, während das racemische Gemisch als Traubensäure bezeichnet wird.

Bei weiter wachsender Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome wird die Zahl der Stereoisomeren immer größer, und zwar ist sie, wenn n die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome bedeutet, im einfachsten Falle $N = 2^n$. So ist in der Gruppe der Hexosen mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Zahl der Stereoisomeren bereits auf 16 gestiegen (vgl. hierzu den Artikel „*Drehung der Polarisationsebene*").

Eine zweite Form der Isomerie, welche sich nur durch die räumliche Anordnung der Atome darstellen läßt, findet sich bei ungesättigten Verbindungen von Typus der Malein- und Fumarsäure. In diesem Falle nimmt man an, daß die freie Bewegung um die die zwei Kohlenstoffatome verbindende Valenzachse, eine Beweglichkeit, die bei einfacher Bindung als bestehend angenommen werden muß, durch die doppelte Bindung aufgehoben worden ist. Dadurch befindet sich das Molekül gleichsam in einem starren Zustande, und es lassen sich gleichfalls zwei Formen darstellen, welche in keiner Weise zur Deckung gebracht werden können, z. B.

H—CH—COOH und HOOC—C—H
‖ ‖
H—CH—COOH H—C—COOH

Maleinsäure Fumarsäure

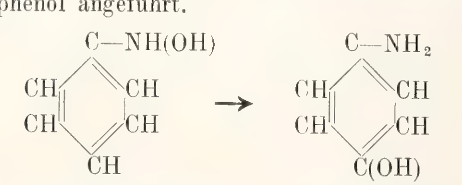
Aehnlich liegen die Verhältnisse bei ringförmigen Verbindungen mit doppelten Kohlenstoffbindungen, bei denen unter Umständen der Substituent auf verschiedenen Seiten der Ringebene liegend gedacht werden kann und für die sich gleichfalls strukturidentische, aber stereoisomere Verbindungen ergeben.

Man bezeichnet diese Art der Isomerie auch als cis- und trans-Isomerie; sie besteht also ohne asymmetrischen Kohlenstoff; die cis-trans-Isomerie zeigt keine optische Aktivität.

Die Fähigkeit der Bildung stereoisomerer und optisch aktiver Formen ist nicht an das Kohlenstoffatom allein gebunden. Auch Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff, Schwefel, Selen, Zinn, Silicium, sowie Phosphor und Chrom sind dargestellt worden, die vielfach optisch aktiv sind (vgl. besonders das am Schluß angeführte Werk von Werner).

Die räumliche Vorstellung der Atomanordnung hat sich auch für eine Reihe synthetischer Versuche als wertvoll erwiesen. Es gelingt häufig nicht, eine Substitution auszuführen, wenn eine benachbarte Atomgruppe durch ihre Raumbeanspruchung innerhalb des Moleküls den Eintritt eines neuen Substituenten in ihrer Nähe erschwert oder unmöglich macht. Man spricht dann von sterischer Hinderung der Reaktion.

14. Motochemische Betrachtungen. Viele Erscheinungen legen es nahe, die Atome innerhalb des Moleküls nicht als starr an ihren Platz gebunden zu betrachten, sondern ihnen eine gewisse Beweglichkeit um eine Gleichgewichtslage zuzuschreiben. Man faßt diese Bewegungen der Atome meist als Schwingungen auf und nimmt an, daß die Amplitude dieser Schwingungen mit steigender Temperatur größer werde. In der organischen Chemie führt man auf diese Schwingungen häufig den Eintritt von Umlagerungen der Atome innerhalb des Moleküls zurück. Als Beispiel sei die Umlagerung des Phenylhydroxylamins in Aminophenol angeführt.



Phenylhydroxylamin p-Aminophenol

Auch hat man versucht, die Fluoreszenzerscheinungen, sowie andere optische Eigenschaften der Moleküle, durch solche motochemische Auffassungen zu deuten. In der anorganischen Chemie haben die motochemischen Betrachtungen eine besondere Bedeutung durch die Erforschung der radioaktiven Elemente erhalten, welche durch eine fortwährende Aussendung von Energiestrahlen und anderen Energiequanten die Auffassung einer atomaren Beweglichkeit, ja sogar einer intraatomaren Beweglichkeit erforderlich machen.

15. Die Hauptsätze der Energetik. Die Hauptsätze der Energetik haben in bestimmten Formen für die Chemie und speziell für die Thermochemie große Bedeutung erlangt. Bei der chemischen Aenderung eines Systems findet meist eine Wärmetönung und die Leistung einer äußeren Arbeit statt. Ist U der Energieverlust des Systems durch die Reaktion, so muß nach dem ersten Hauptsatz, der die Erhaltung der Energie ausspricht, $U - q = W$ sein, wenn q die Wärmetönung, W die äußere Arbeit bezeichnet. Bezüglich der Verwandelbarkeit der Energie (II. Hauptsatz) sei hier nur folgendes angeführt. Findet ein Kreisprozeß statt, kehrt also das System auf irgendwelchen Wegen wieder in den Anfangszustand zurück, so muß nach dem ersten Hauptsatz die Aenderung der Energie gleich Null sein, da im anderen Falle durch Wahl verschiedener Wege vom Zustand I zu Zustand II und von diesem wieder zu Zustand I zurück Energie zu beschaffen wäre, wodurch ein der Erfahrung widersprechendes Perpetuum mobile ermöglicht würde. Die Energieänderung eines Systems, das einen geschlossenen Kreisprozeß durchmacht, ist daher Null (Carnots Kreisprozeß). Ebenso folgt aus der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile der Satz, daß die Aenderung der Energie eines Systems, das aus einem Zustand I in einen Zustand II übergeht, unabhängig ist von dem Wege, auf dem die Zustandsänderung vor sich geht.

Als dritten Hauptsatz der Energetik bezeichnet man häufig das Prinzip der maximalen Arbeit, das zuerst von Berthelot ausgesprochen, aber erst von van't Hoff auf die richtige Form gebracht worden ist. Nach Berthelot sollen alle von selbst verlaufenden chemischen Umsetzungen in dem Sinne vor sich gehen, daß der Maximalverlust an innerer Energie herbeigeführt wird, d. h. die größtmögliche Wärmeentwickelung dabei stattfindet. Dieser Satz kann schon deshalb nicht richtig sein, weil bei höherer Temperatur die Bildung endothermer Verbindungen begünstigt wird. Bei mittlerer Temperatur bietet er aber Anhalts-

punkte zur Beurteilung des voraussichtlichen Verlaufs eines Vorganges.

Diese Einschränkung wird durch die allgemein richtige Formulierung umschlossen, daß die frei verwandelbare Energie, die sogenannte „freie Energie" bei von selbst verlaufenden Vorgängen einem Minimum zustrebt. Der von Helmholtz eingeführte Ausdruck „freie Energie" ist identisch mit der „nutzbaren Energie" von Maxwell und dem „inneren thermodynamischen Potential" von Duhem (vgl. dazu die Artikel „Energielehre", „Chemische Energie" und „Thermochemie").

16. Gleichgewichtsbedingungen (Formel von Le Chatelier und van't Hoff). Geht ein System von dem Zustand A isotherm in den Zustand B über, und sind F_A und F_B die freien Energien der beiden Zustände und W die bei dem Uebergang geleistete äußere Arbeit, so muß sein:

$$F_A - F_B - W > 0,$$

nur im Falle eines reserviblen Kreisprozesses ist

$$F_A - F_B - W = 0.$$

Folglich kann sich nur dann ein System im Gleichgewichtszustand halten, wenn

$$F_A - F_B - W < 0$$

ist.

Um die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur kennen zu lernen, benutzt man als Ausgangspunkt der Betrachtung die von Le Chatelier gefundenen Beziehungen zwischen Konzentrationen, Gleichgewichtskonstanten und freier Energie. Das Prinzip von Le Chatelier sagt aus:

„Ein im chemischen und physikalischen Gleichgewicht befindliches System erfährt als Folge jeder Veränderung, die einen der Faktoren des Gleichgewichts betrifft, eine Veränderung, die der ursprünglichen Aenderung entgegengesetzt gerichtet ist."

Der Gleichgewichtskoeffizient K ist bei gegebener Temperatur konstant (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht"). Seine Aenderung mit der Temperatur wird durch die vant Hoffsche Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{q}{RT^2}$$

bestimmt. Dabei bedeutet T die absolute Temperatur, q die chemische Wärmetönung und R die Gaskonstante. Man kann aus dieser Gleichung die Wärmetönung einer bestimmten Reaktion, die in einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes besteht, berechnen. Umgekehrt läßt sich auch schließen:

„Erwärmt man ein chemisches System bei konstantem Volum, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft."

Dieser, von van't Hoff als Prinzip des beweglichen Gleichgewichts bezeichnete Satz gilt ebenso allgemein, wie der folgende:

„Komprimiert man ein chemisches System bei konstanter Temperatur, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist."

Der obige Satz von Le Chatelier faßt diese beiden Sätze zusammen.

17. Das Nernstsche Wärmetheorem. Mittels des Nernstschen Wärmesatzes ist es möglich, Gleichgewichte lediglich aus thermischen Daten zu berechnen. Er beruht auf der Annahme, daß die Unterschiede, die zwischen dem Verlust an innerer und an freier Energie bei vielen Reaktionen bestehen, bei dem absoluten Nullpunkt verschwinden.

Die Formel für diese Bedingung lautet:

$$\lim. \frac{dF}{dT} = \lim. \frac{dU}{dT}$$

wobei T nach Null tendiert.

Demnach berühren sich die Kurven für die Aenderungen der freien und gebundenen Energie im absoluten Nullpunkt. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die beiden folgenden Formeln ableiten:

$$U = U_0 + \alpha T^2 + \beta T^3$$

$$F = U_0 - \alpha T^2 - \frac{\beta}{2} T^3.$$

Da $U = q$, der Wärmetönung, ist, und durch Messung der spezifischen Wärmen der Bestandteile der Reaktion ermittelt werden kann, so ist auch U_0 und F mit Hilfe rein thermischer Daten zu berechnen. Die Werte von α und β ergeben sich aus der Tatsache, daß die spezifischen Wärmen Funktionen von T sind entsprechend der Form:

$$C = C_0 + \alpha T + \beta T^2,$$

und daß aus der Nernstschen Voraussetzung sich der Schluß ergibt:

$$C_0 = 0.$$

Die spezifische Wärme nähert sich mit sinkender Temperatur dem Grenzwert Null. Diese Beziehung ist von großer Bedeutung für die Einreihung der aus dem Rahmen des Dulong-Petitschen Gesetzes herausfallenden Atomwärmen in das Gültigkeitsbereich desselben.

18. Die Theorie der Lösungen, der galvanischen Ketten, der Reaktionen. Die nur für verdünnte Lösungen streng gültige

Theorie der Lösungen beruht auf dem von van't Hoff aufgestellten Theorem:

„Ein gelöster Körper verhält sich so, als wäre er innerhalb des Lösungsmittels als Gas vorhanden“ (vgl. die Artikel „Osmotische Theorie“ und „Lösungen“).

Dieser Grundsatz ist von fundamentaler Wichtigkeit für die Erscheinungen des osmotischen Druckes. Man kann sich vorstellen, daß der osmotische Druck dadurch zustande kommt, daß die Moleküle des gelösten Stoffes, wie die eines Gases, durch ihre kinetische Energie in steter Bewegung den ihnen zur Verfügung stehenden Raum zu vergrößern suchen und daher gegen die abschließenden Wandungen einen Druck ausüben. Dieser „osmotische“ Druck kann nur dann bei Lösungen in Erscheinung treten, wenn die Volumvergrößerung, die in diesem Falle identisch ist mit einer Mengenzunahme des Lösungsmittels, experimentell ermöglicht wird. Das geschieht durch die Anwendung der sogenannten halbdurchlässigen oder semipermeablen Membranen, welche man sowohl künstlich herstellen kann, als auch in der Natur verbreitet findet. Jede Wandung einer lebenden Zelle ist eine halbdurchlässige Membran, welche die Fähigkeit besitzt, Wasser durchzulassen, den gelösten Substanzen aber den Durchgang zu versperren. Künstlich lassen sich solche Membranen durch Herstellung unlöslicher Niederschläge in Form dünner Häute erzeugen; so entsteht, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammenbringt, ein brauner Niederschlag von Ferrocyankupfer, der sich, in Form einer dünnen Haut oder in eine poröse Tonplatte eingelagert, als semipermeable Membran verhält. Trennt man durch eine so präparierte Tonplatte etwa eine Zuckerlösung von reinem Wasser, so können die Zuckermoleküle, die gegen die Tonplatte stoßen, die Poren nicht passieren. Hingegen kann das reine Wasser ungehindert durch die Poren hindurchtreten, und indem dies geschieht, wird dem Ausdehnungsbestreben der Zuckermoleküle durch die Vergrößerung des Lösungsvolumens Rechnung getragen. Die Größe dieses Ausdehnungsbestrebens oder des osmotischen Druckes kann man nun experimentell bestimmen durch Feststellung der Größe eines entgegengesetzt gerichteten Druckes, der die Volumvergrößerung gerade verhindert, der also ausreicht, um das ursprüngliche Lösungsvolum konstant zu halten. Auf diese Weise lassen sich die Erscheinungen quantitativ untersuchen, es läßt sich die Abhängigkeit des Druckes von der gelösten Substanzmenge und von der Temperatur der Lösung feststellen. Das Resultat solcher Untersuchungen ist der Nachweis der quantitativen Uebereinstimmung der Gesetze des osmotischen Druckes mit den Gasgesetzen, wie sie in dem oben stehenden Satz in kürzester Form zum Ausdruck kommt.

Die Größe des osmotischen Druckes ist im allgemeinen unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Anomalien im osmotischen Druck finden sich bei den Lösungen der Elektrolyte, die in Ionen gespalten sind, und, da die Ionen auch osmotisch wirksam sind, höhere osmotische Drucke aufweisen, als sie bei Fehlen einer Dissoziation zeigen könnten. Auch diese Anomalien korrespondieren genau mit den Dissoziationserscheinungen bei den Gasen. Da sich nach verschiedenen Methoden der Dissoziationsgrad der Elektrolyte in Wasser (das in dieser Beziehung eine Sonderstellung einnimmt und von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln das weitaus größte Dissoziationsvermögen hat) feststellen und der relative Betrag an Ionen berechnen läßt, so kann auch für solche Lösungen der osmotische Druck leicht berechnet werden (vgl. den Artikel „Dissoziation, Elektrolytische Dissoziation“).

Im engen Zusammenhang mit diesen Darlegungen steht die osmotische Theorie der galvanischen Ketten (vgl. den Artikel „Galvanische Ketten“).

Der quantitative Teil der Theorie der Reaktionen wird an anderer Stelle (vgl. die Artikel „Chemie“, „Chemische Kinetik“ und „Chemisches Gleichgewicht“) dargelegt. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß speziell die Theorie der anorganischen Analyse durch die Ionenanschauung sehr geklärt und vereinfacht worden ist, wie die folgenden Ueberlegungen andeuten.

Da die positiv geladenen Ionen sich an der negativen Elektrode oder Kathode abscheiden, die negativ geladenen an der positiven Elektrode oder Anode, so kann man durch den Versuch entscheiden, welche Ionen positive Ladung besitzen und Kationen sind, welche negative Ladung besitzen und Anionen sind. Wasserstoff und alle Metalle sind Kationen, während Sauerstoff und die Säurereste, die übrig bleiben, wenn man aus einer Säure den Wasserstoff oder aus einem Salz das Metall entfernt, Anionen sind.

Bezeichnet man allgemein die Säuren mit H.R (etwa H.Cl = Salzsäure) die Basen mit M.OH (etwa Na.OH=Natriumhydroxyd) und die Salze mit M.R (etwa Na.Cl=Kochsalz), so hat man das Schema:

	Kation		Anion
Säuren . . .	H	. . .	R
Basen	M	. . .	OH
Salze	M	. . .	R.

Daraus ergeben sich dann die Definitionen: Säuren sind durch Wasserstoff- und Säurerestionen, Basen durch Metall- und Hydroxylionen, Salze durch Metall- und Säurerestionen charakterisiert (vgl. die Artikel „Säuren“, „Basen“, „Salze“). Die gemeinsamen Reaktionen aller Säuren, wie ihr saurer Geschmack, ihre Fähigkeit, blaues Lackmuspapier zu röten, mit Metallen und Basen zu reagieren, besitzen in dem allen Säuren gemeinsamen Wasserstoffion eine einheitliche Ursache. Ebenso ist der laugenhafte Geschmack aller Basen, ihre Eigenschaft, rotes Lackmuspapier zu bläuen, Fette in Seifen zu spalten, aus dem allen Basen gemeinsamen Hydroxylion verständlich. In Salzen können Kationen und Anionen gleichzeitig zur Wirkung kommen. Alle Salze mit gleichem Kation zeigen übereinstimmende Reaktionen in bezug auf dieses, welches auch die Anionen sein mögen, und entsprechend verhalten sich Salze mit gleichem Anion, aber ungleichen Kationen. Hieraus ergibt sich, daß die analytische Chemie auf Ionenreaktionen beruht, und daß die Gruppenreagentien der qualitativen Analyse die Eigenschaft bestimmter Ionen, mit anderen Ionen charakteristische oder unlösliche Verbindungen einzugehen, zur Erkennung der einzelnen Bestandteile benutzen.

Literatur: ***Sv. Arrhenius,*** *Theorien der Chemie. Leipzig 1906.* — ***W. Löb,*** *Einführung in die chemische Wissenschaft. Leipzig 1909.* — ***L. Meyer,*** *Grundzüge der theoretischen Chemie. Bearbeitet von E. Rimbach. Leipzig 1902.* — ***W. Nernst,*** *Theoretische Chemie. Stuttgart 1908.* — ***W. Ostwald,*** *Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1893 bis 1902.* ***Derselbe,*** *Der Werdegang einer Wissenschaft. Leipzig 1908.* — ***A. Reychler,*** *Physikalisch-chemische Theorien. Braunschweig 1903.* — ***A. Smith,*** *Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. Karlsruhe 1909.* — ***J. H. van't Hoff,*** *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1898 bis 1900.* — ***A. Werner,*** *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905.* — ***A. W. Stewart,*** *Stereochemie. Berlin 1908.* — ***H. Kauffmann,*** *Die Valenzlehre. Stuttgart 1912.*

W. Löb.

Chemische Typen.

1. Einleitung. 2. Erläuterung der Tabellen. 3. Tabellen. 4. Zusammenstellung wichtiger Säuren.

1. Einleitung. Die nachstehenden Tabellen sollen dazu dienen, dem mit der speziellen Chemie weniger Vertrauten durch eine systematische Uebersicht die Konstitution der wichtigsten chemischen Verbindungen sowie deren genetische Beziehungen klar zu machen. Da bei den Interessenten, für welche die Tabellen demnach in erster Linie bestimmt sind, eine nähere Bekanntschaft mit der modernen Valenzlehre nicht vorausgesetzt werden kann, sind die Darstellungen und Ableitungen ohne Rücksicht auf die Begriffe „Hauptvalenz“, „Nebenvalenz“ usw. gegeben; es sind dementsprechend öfter Verbindungen in einer Wertigkeitsstufe registriert, die ihnen vom Standpunkt der Abegg-Bodländer-Wernerschen Theorien aus betrachtet (über die man im Artikel „Valenzlehre“ Näheres findet) nicht zukommt; so ist z. B. das Ammoniumhydroxyd NH_4OH in die Wertigkeitsstufe V der Stickstoffgruppe eingeordnet (wie es früher allgemein geschah), obgleich es jener strengeren Auffassung nach in die Wertigkeitsstufe III gehört. Es schien aber ratsam, in diesem Verfahren nicht zu weit zu gehen, z. B. nicht die Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 von einem VIII-wertigen Platin abzuleiten, weil sie damit ganz unzweckmäßigerweise dem Osmiumtetroxyd OsO_4 (Ueberosmiumsäure), das völlig andere Eigenschaften hat, an die Seite gestellt würde; deshalb wurden derartige Komplexverbindungen wie H_2PtCl_6, H_2SiF_6 usw. nicht in den Rahmen dieser Tabellen aufgenommen (man sehe dazu die Artikel „Chemische Verbindungen“, „Salze“, „Valenzlehre“).

Schon lange vor der Präzisierung des Valenzbegriffes haben die vornehmlich auf Grund der mannigfaltigen Substitutionsmöglichkeiten in der organischen Chemie aufgestellten Typen-, Kern- oder Substitutionstheorien (Dumas, Laurent und besonders Gerhardt 1853) die Systematik in so außerordentlicher Weise gefördert und den Grund zu wichtigen weiteren Abstraktionen (Valenzbegriff, Strukturformeln usw.) gelegt, daß auch jetzt noch eine ähnliche rein formale, wenn auch nicht völlig konsequente und nicht ganz moderne Darstellung als ein brauchbares Hilfsmittel zur Einführung in die Systematik erscheinen darf, die — wenigstens was die anorganische Chemie betrifft — in vielen Lehrbüchern mehr in den Hintergrund tritt, als im Interesse der Uebersichtlichkeit wünschenswert erscheint; begnügen sich doch manche Autoren einfach mit der Wiedergabe der Bruttoformel komplizierterer chemischer Verbindungen, wobei dann dem Lernenden überlassen bleibt, sich auf Grund des geschilderten Verhaltens des betreffenden Individuums eine ungefähre Vorstellung von der Konstitution desselben zu machen.

2. Erläuterung der Tabellen. Die Ger-

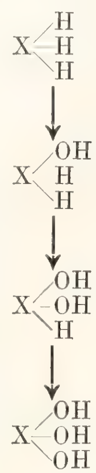
hardtsche (von Kekulé erweiterte) Typenlehre führte die chemischen Verbindungen auf einzelne Grundtypen, wie

$$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix},\ O\begin{matrix}H\\H\end{matrix},\ \begin{matrix}H\\NH,\\H\end{matrix}\ C\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}$$

zurück. In ähnlicher Weise, nur unter Hinzuziehung des Valenzbegriffes in seiner älteren Form, soll im folgenden verfahren werden. Die Anordnung der Tabellen geschah nach den Gruppen des periodischen Systems (vgl. den Artikel „Chemische Elemente"); eine (an Raum allerdings sparende) Anordnung nur nach Wertigkeitsstufen hätte den Ueberblick über die genetischen Beziehungen und über das für die einzelnen Elementengruppen Charakteristische erschwert.

Als Grundtypen wählen wir die der jeweiligen Wertigkeitsstufe der betreffenden Elemente entsprechenden Wasserstoffverbindungen oder „Hydride" z. B. den Typus $X\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$, dem beispielsweise die Hydride NH_3 Ammoniak und PH_3 Phosphorwasserstoff entsprechen. Zur Ableitung weiterer Typen werden die einzelnen H-Atome der Hydride sukzessive durch OH-Gruppen ersetzt, d. h. es werden „Hydroxyde" gebildet. Z. B.:

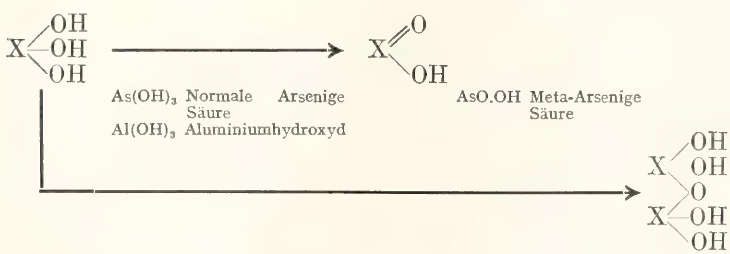
Hydride ↓ Hydroxyde — Entsprechende Verbindungen



NH_3 PH_3	Ammoniak Phosphorwasserstoff
$NH_2(OH)$	Hydroxylamin
$PH(OH)_2$	Symm. Unterphosphorige Säure
$P(OH)_3$	Normale Phosphorige Säure
$As(OH)_3$	Normale Arsenige Säure

Durch H_2O-Entziehung aus einer Molekel entstehen aus den Hydroxyden die Anhydromonoverbindungen, aus zwei bezw. mehreren Molekeln die Anhydrodi- bezw. -polyverbindungen; z. B.

Hydroxyde ⟶ Anhydro- Mono- Di- Verbindungen

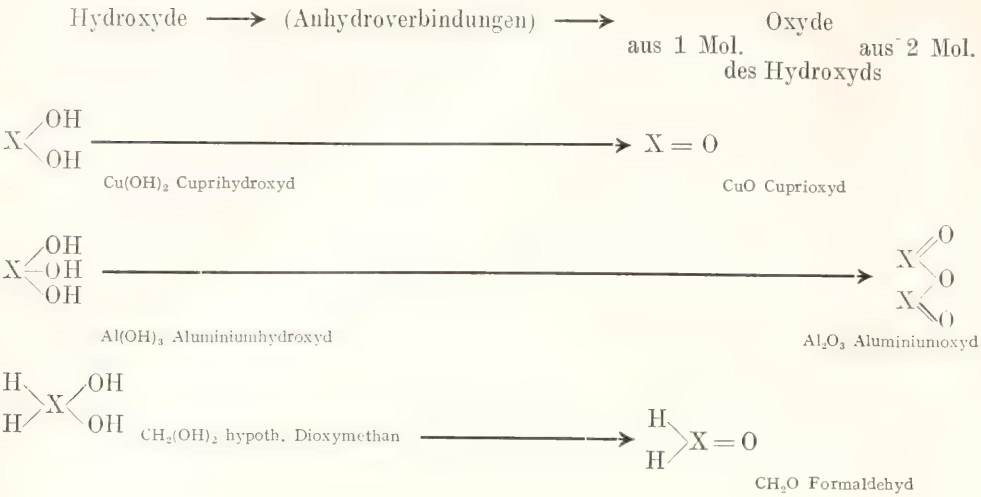


$As(OH)_3$ Normale Arsenige Säure
$Al(OH)_3$ Aluminiumhydroxyd

$AsO.OH$ Meta-Arsenige Säure

$AlO(OH)_4$ Bauxit

Handelt es sich um Verbindungen mit sauren Eigenschaften, so heißt das Ausgangs-Hydroxyd (die „Muttersubstanz") die „Ortho"-Säure; die durch H_2O-Austritt aus einer Molekel der „Ortho"-Säure entstehenden Anhydromonosäuren heißen „Para-", „Meso-" und „Meta-"Säuren („Para"- und „Meso"-Säuren kommen nur selten, z. B. bei der Perjodsäure, vor); die durch H_2O-Austritt aus zwei bezw. mehreren Molekeln entstehenden Säuren werden als Anhydrodi- (kurz: Di-) bezw. -polysäuren oder als „Pyro"-Säuren bezeichnet. Ist die „Ortho"-Säure weder selbst noch in Derivaten bekannt, so nennt man (nicht sehr zweckmäßigerweise) die an OH-Gruppen reichste bekannte Säure „Gewöhnliche Ortho-"Säure, jene hypothetische Säure „normale Ortho-"Säure. — Bei basischen Hydroxyden ist eine entsprechende Nomenklatur nicht üblich; man könnte aber sehr wohl z. B. den Diaspor AlO.OH als Aluminium-Meta-Hydroxyd, den Bauxit $AlO(OH)_4$ als Dialuminiumhydroxyd bezeichnen usw. Sind alle OH-Gruppen infolge Wasseraustritts verschwunden, wozu in den ungeraden Wertigkeitsstufen zwei Molekeln zusammenwirken müssen, so sind wir zu den „Oxyden" gelangt; z. B.:



Manche dieser Oxyde enthalten noch H-Atome („Hydridoxyde“); derartige Stoffe werden unter den Anhydroverbindungen registriert, was die Uebersichtlichkeit erleichtert.

In der folgenden Tabelle sind die im vorstehenden für einzelne spezielle Fälle entwickelten genetischen Ableitungen für den Typus $\mathrm{X}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$ systematisch und rein formal durchgeführt.

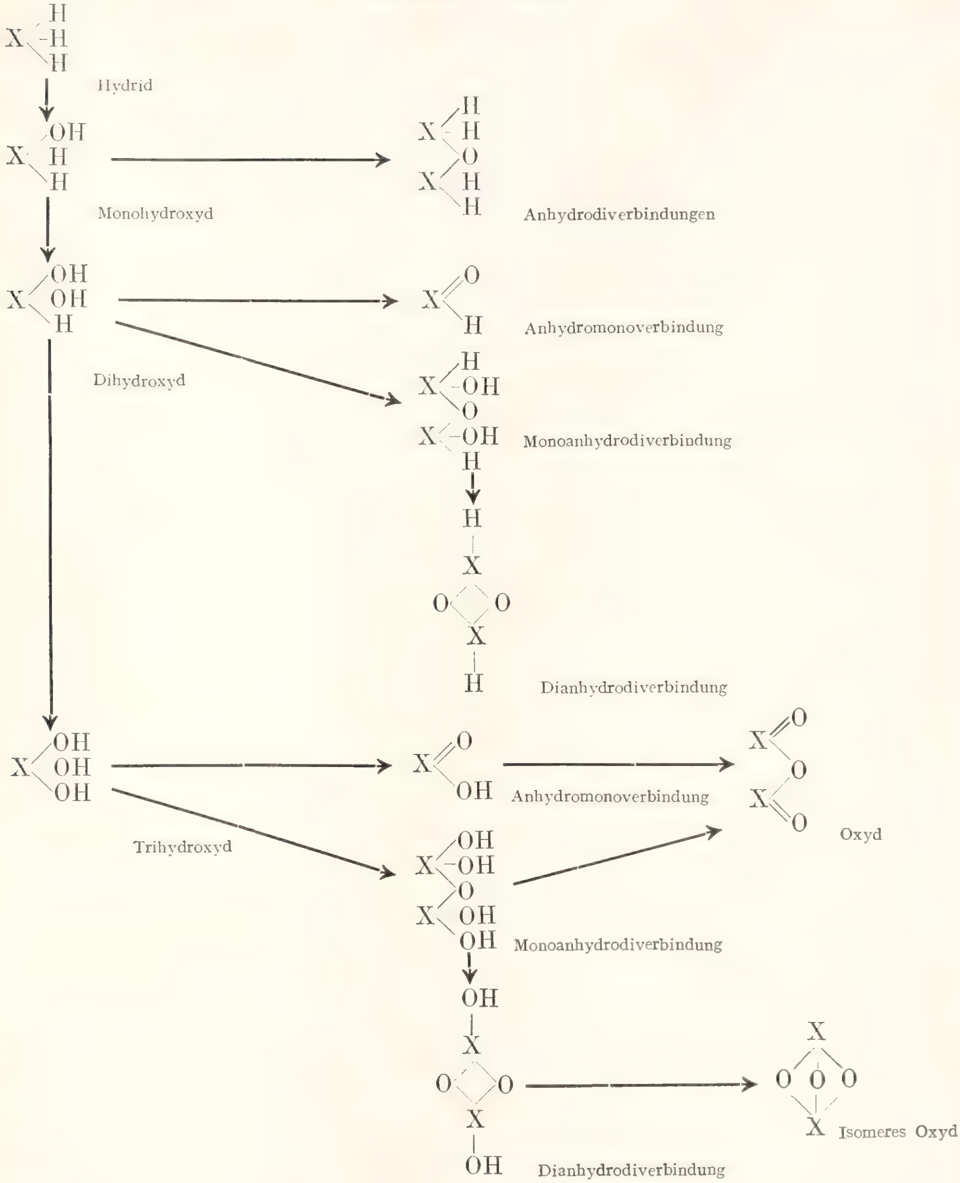
(Tabelle siehe nächste Seite.)

Im Interesse der Raumersparnis ist natürlich diese genetische Entwickelung in den Tabellen nicht lückenlos durchgeführt, vielmehr sind von den zahlreichen möglichen Typen meist nur diejenigen aufgenommen worden, die durch die entsprechenden Verbindungen oder durch wichtigere einfache Derivate derselben vertreten sind; bisweilen erschien es allerdings für die Orientierung erwünscht, auch nicht vertretene Typen anzuführen; sie wurden dann in eine eckige Klammer gesetzt.

In der Spalte I sind die Wertigkeitsstufen und besonders wichtige Bruttoformeln verzeichnet. Das X in den Bruttoformeln und Typen ist durch die zu der betreffenden Elementargruppe gehörenden Elemente zu ersetzen, das Y bedeutet irgendein Element oder eine Gruppe; bei Verbindungen mit sauren Eigenschaften ist H an den Anfang der Bruttoformel (Spalte I) gesetzt (nicht aber bei den Konstitutionsformeln in Spalte II und III). Die den Typen entsprechenden (selbst oder in Form von direkten Abkömmlingen) bekannten wichtigeren Verbindungen sind neben den Typen vermerkt. Ein Fragezeichen kennzeichnet zweifelhafte Atomgruppierungen, Zusammensetzungen oder Zugehörigkeiten. Wo mehrere Verbindungen des gleichen Typus nebeneinander zu nennen waren, sind im Interesse der Raumersparnis die charakteristischen Elemente in den Verbindungsnamen durch ihre Symbole bezeichnet worden; es bedeutet also z. B. Li-, Hg(o)-Oxyd: Lithiumoxyd, Mercurooxyd. S bedeutet Säure, Ac Säurerest, R ein organisches Radikal. Chloride (oder Nitride) sind nur dann angeführt, wenn die entsprechenden Hydroxyde nicht sicher bekannt sind (z. B. bei In(II), Ti(III) u. a.) oder saure (resp. amphotere) Eigenschaften haben (z. B. bei Sn(IV), Pb(III) und (V) usw.). Im letzteren Falle wurden sie meist nicht als Derivate der Hydroxyde, sondern als Abkömmlinge der Hydride registriert. Es geschah das lediglich im Interesse der Uebersichtlichkeit: denn sachlich wäre es in vielen Fällen richtiger gewesen, sie als „Säurechloride“ bei den zugehörigen Säuren einzuordnen.

3. Tabellen. Wir lassen nunmehr die tabellarischen Uebersichten über die Verbindungstypen in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems folgen.

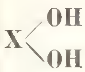
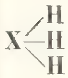
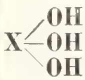
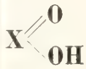
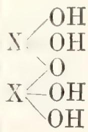
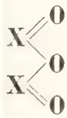
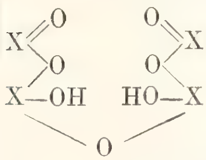
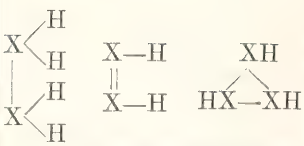
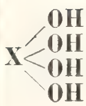
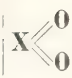
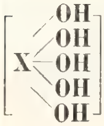
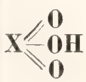
Genetische Tabelle.





Ortho-Säure — Para-Säure — Meso-Säure — Meta-Säure

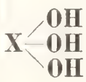
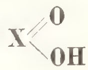
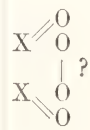
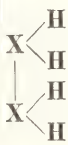
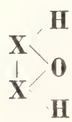
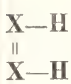
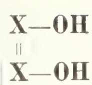
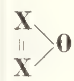
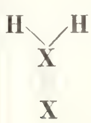
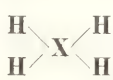
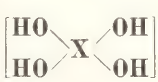
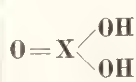
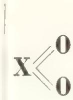
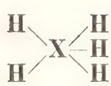
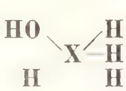
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
	1. Lithiumgruppe.		
I			
XOH X_2O	**X—OH** XOH Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Cu(o)-, Ag-, Au(o)-Hydroxyd		X_2>**O** X_2O Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Cu(o)-, Ag-, Au(o)-Oxyd X_2>O=O ? oder X—O | ? X—O X_2O_2 Li-, Na-, Rb-, Cs-, Ag-Peroxyd X_2>O<X_2 ? Ag_4O Silbersuboxyd
II			
$X(OH)_2$ XO	**X**<(**OH**)(**OH**) $Cu(OH)_2$ Cuprihydroxyd		**X=O** XO Cu(i)-, Au(?)-Oxyd
III			
$X(OH)_3$ X_2O_3	**X**(**OH**)(**OH**)(**OH**) $Au(OH)_3$ Aurihydroxyd		**O**=**X**—**O**—**X**=**O** Au_2O_3 Aurioxyd
	2. Berylliumgruppe.		
I			
X_2O	**[X—OH]**		X_2>**O** X_2O Ca-, Ba-Suboxyd, Hg(o)-Oxyd
II			
$X(OH)_2$ XO	**X**<(**OH**)(**OH**) $X(OH)_2$ Be-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Zn-, Cd-Hydroxyd $RaCl_2$ Radiumchlorid		**X=O** XO Be-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Zn-, Cd-, Hg(i)-Oxyd X=O=O ? oder X<(O—O) ? XO_2 Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Zn-Peroxyd
	3. Borgruppe.		
I			
XOH X_2O	**X—OH** TlOH Thallohydroxyd InCl Indiummonochlorid		X_2>**O** Tl_2O Thallooxyd In_2S Indiumsulfür

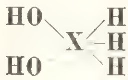
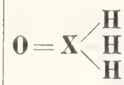
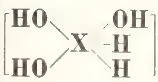
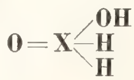
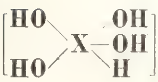
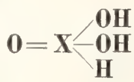
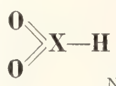
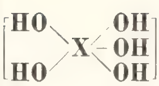
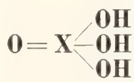
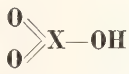
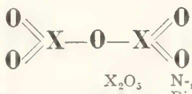
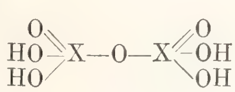
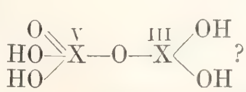
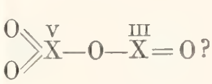
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
II			
XCl_2 XO	 XCl_2 Ga(o)chlorid, In-Dichlorid		X=O GaO Gallooxyd
III			
XH_3	 BH_3 Borwasserstoff		
H_3XO_3 HXO_2 X_2O_3	 $B(OH)_3$ Ortho-Borsäure $X(OH)_3$ Al-, Ga(i)-, In-, Tl(i)-Hydroxyd; Hydroxyde der seltenen Erdmetalle	 BO.OH Meta-Borsäure XO.OH Meta-Hydroxyde des Al (Diaspor), Ga, Tl.  AlO.$(OH)_4$ Bauxit	 X_2O_3 B-, Al-, Ga-, In-, Tl-Trioxyd; Trioxyde der seltenen Erdmetalle
$H_2X_4O_7$		 $B_4O_5.(OH)_2$ Tetraborsäure	
	 B_2H_4, B_2H_2, B_3H_3: Borwasserstoffe (vgl. auch „Stickstoffgruppe“)		
IV			
$X(OH)_4$ XO_2	 $Ce(OH)_4$ Cerihydroxyd		 X_2O Ce-, Pr, -Nd-, Tb-Dioxyd
V			
HXO_3		 BO_2.OH Per-Borsäure	

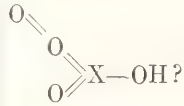
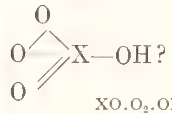
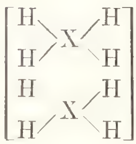
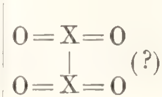
4. Kohlenstoffgruppe.

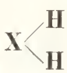
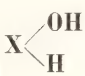
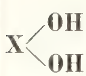
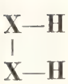
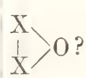
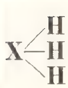
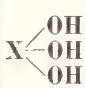
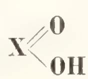
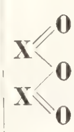
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde		Anhydroverbindungen		Oxyde	
II $X(OH)_2$ XO	$X\langle{}^{OH}_{OH}$				$X=O$	
	$X(OH)_2$	Ge-, Sn(o)-, Pb(o)-Hydroxyd			CO XO	Kohlenoxyd Ge-, Sn(o)-, Pb(o)-Oxyd
III	$X(OH)(OH)(OH)$				$X(=O)-O-X(=O)$	
	TiN	Titannitrid			Ti_2O_3	Titansesquioxyd
IV XH_4	H_2XH_2					
	CH_4 SiH_4 XCl_4	Methan Siliciumwasserstoff Ge-, Sn-, Pb-, Ti-, Zr-, Th-Tetrachlorid				
	$(HO)(H)X(H)_2$					
	CH_3OH SiR_3OH SnR_3OH	Methylalkohol Trialkylsilicol Zinntrialkylhydroxyd				
	$(HO)_2X(H)_2$		$O=X\langle{}^{H}_{H}$			
	$CR_2(OR)_2$ $SiR_2(OR)_2$	Ortho-Ketonalkyläther Dialkylsiliciumdialkylester	CH_2O CCl_2O XR_2O	Formaldehyd Kohlenoxychlorid (Phosgen) Dialkyl-Si-, -Sn(i)-Oxyd		
	$(HO)_2X(OH)(H)$		$O=X\langle{}^{OH}_{H}$			
	$CH(OR)_3$ $SiH(OR)_3$	Ortho-Ameisensäureester Ortho-Silicosäureester	CHO.OH	Meta- (gewöhnliche) Ameisensäure		
H_4XO_4 H_2XO_3 XO_2	$(HO)_2X(OH)_2$		$O=X\langle{}^{OH}_{OH}$		$X\langle{}^{O}_{O}$	
	$C_4(OR)_4$ $X(OH)_4$ Pb_3O_4	Ortho-Kohlensäureester Ortho-Kiesel-, Ge-, Sn-, Pb-Säure Mennige = Ortho-Pb-saures Pb Zr-, Th-Hydroxyd	$XO(OH)_2$ Pb_2O_3	Meta- (gewöhnliche) Kohlen-, Kiesel-, Ti-, Ge-, Sn-, Pb- Säure Bleisesquioxyd = Meta-, Pb-saures Pb.	XO_2	C-, Si-, Ti-, Zr-, Th-, Ge-, Sn-, Pb-, Di-(Per-)Oxyd
			$(HO)_2X(OH)-O-X(OH)(OH)_2$			
			$X_2O(OH)_6$	Di-Kiesel-, Titan-Säure		
			$O=X(OH)-O-O-X(OH)=O$			
			$C_2O_4(OH)_2$	Per-Kohlensäure		

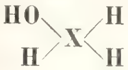
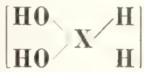
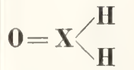
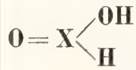
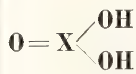
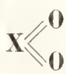
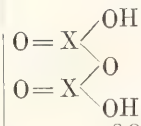
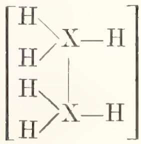
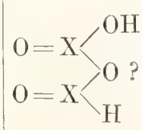
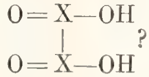
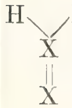
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
X_2Y_6	H, H >X—H H, H >X—H C_2H_6 Aethan Si_2H_6 Silicoäthan X_2Cl_6 Si-, Ti-Hexachlorid X_2R_6 Si-, Sn-, Pb-Trialkyl	O=X—OH H, H >X—H $CH_3.CO.OH$ Essigsäure $CH_3.SnO.OH$ Methyl-Zinnsäure $CH_3.CH_2.SiO.OH$ Silicopropionsäure	
		O=X—OH O=X—OH $C_2O_2(OH)_2$ Oxalsäure $Si_2O_2(OH)_2$ Silicooxalsäure	
	H—X—H H—X—H C_2H_4 Aethylen Sn_2R_4? Zinndiäthyl		
	X—H X—H C_2H_2 Acetylen		
	5. Stickstoffgruppe.		
I X_2O	[X—OH]		X, X >O N_2O Stickoxydul? V_2O Vanadinmonoxyd
II XO	X <OH, OH VCl_2 Vanadindichlorid		X=O NO Stickoxyd AsS Realgar XO Bi-, V-, Nb-Oxydu
III XH_3	X <H, H, H NH_3 Ammoniak XH_3 P-, As-, Sb-Wasserstoff XCl_3 P-, As-, Sb-, Bi-, V-, Nb-Trichlorid TN Tantalnitrid		
	X <OH, H, H $NH_2(OH)$ Hydroxylamin	X <H, H >O< X <H, H $[As(CH_3)_2]_2O$ Kakodyloxyd	
XO.Y	X <OH, OH, H $PH(OH)_2$ Symm. (α-) Unterphosphorige S.	X <O, H NO.Cl Nitrosylchlorid NO.R Nitrosoverbindungen AsO.R Alkylarsenoxyde XO.Cl Sb-, Bi-V-Oxychlorid	

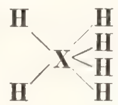
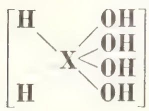
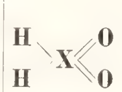
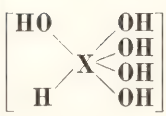
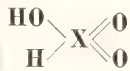
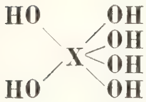
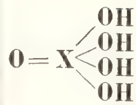
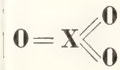
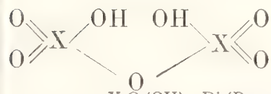
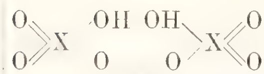
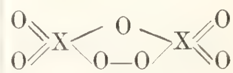
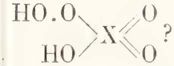
Wertigkeitsstufe Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde		Anhydroverbindungen		Oxyde	
H_3XO_3 HXO_2 X_2O_3						
	$X(OH)_3$	Normale (Ortho-, symm., α-) P-ige, As-ige, Sb-ige S. Bi-Hydroxyd	XO.OH SbO.Ac BiO.OH	Gewöhnliche (Meta-, asymm., α-) Salpetrige S., Meta- As-ige, Sb-ige S. Antimonylsalze Bismutylhydroxyd	X_2O_3	N-, P-, As-, Sb-, Bi-, V-, Nb-Trioxyd
X_2O_4						
					N_2O_4	Stickstofftetroxyd
X_2H_4						
	N_2H_4 P_2H_4 $As_2(R)_4$	Hydrazin flüss. Phosphorwasserstoff Kakodyle	$N_2O.R_2$	Azoxyverbindungen		
X_2Y_2 X_2O						
	X_2R_2	Azo-, Phospho-, Arseno-Verbindungen	$N_2(OH)_2$	Untersalpetrige (Untersalpeter-) Säure	N_2O	Stickoxydul
						
	N_2RY	Diazoniumverbindungen				
IV						
	$SbCl_4$	Antimontetrachlorid?				
XO_2						
			$PO(OH)_2$	Unterphosphor-Säure	XO_2 $VO.Ac_2$(?)	N-, P(?)-, Bi(?)-, V-, Nb-, Ta(?)-Dioxyd Vanadylsalze
V						
XCl_5						
	XCl_5	P-, As-, Sb-, Nb-, Ta-Pentachlorid				
$XH_4.OH$ $XH_4.J$						
	NH_4OH PH_4J XR_4OH	Ammoniumhydroxyd Phosphoniumjodid Tetraalkyl-Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-Hydroxyde				

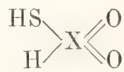
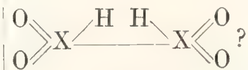
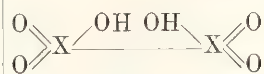
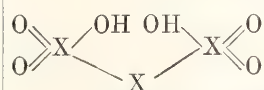
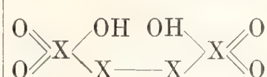
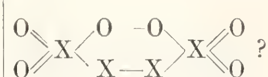
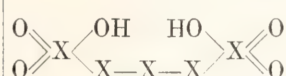
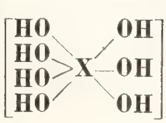
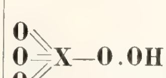
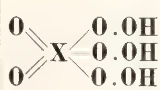
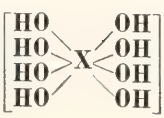
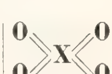
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
XOY_3	 $XR_3(OH)_2$ Trialkyl-Amin-, Phosphin-Dihydroxyd	 XOR_3 Trialkyl-Phosphin-, Arsin-, Stibin-Oxyde $XOCl_3$ P-, V-, Nb-Oxychlorid	
H_3XO_2		 $PH_2O.OH$ Asymm.(β-) Unterphosphorige S. $AsR_2O.OH$ Dialkylarsinigsäuren.	
H_3XO_3		 $PHO(OH)_2$ Asymm. (β-) Phosphorige S. $AsRO(OH)_2$ Alkylarsinsäuren	
HXO_2		 NO_2H Symm. (β-) Salpetrige S. $XO_2.R$ Nitro-, Phosphino-Verbindungen $VO_2.F$ Vanadindioxyfluorid	
H_3XO_4	 (Normale Ortho-Säuren)	 $XO(OH)_3$ Gewöhnliche (Ortho-) P-, As-, Sb-, V-, Nb-Säure $VO.Ac_3$ Salze des $V^{(V)}$ (s. ob.	
HXO_3 X_2O_5		 $XO_2.OH$ Gewöhnl. (Meta-) Salpetersäure; Meta- P-, As-, Sb-, Bi-, V-, Nb-, Ta-Säure	 X_2O_5 N-, P-, As-, Sb-, Bi-, V-, Nb-, Ta-Pentoxyd
$H_4X_2O_7$		 $X_2O_3(OH)_4$ Di-(Pyro-) P-, As-, Sb-, V-Säure	
X_2O_4		 $P_2O_6H_4$ Unterphosphorsäure	 X_2O_4 N-, P-Tetroxyd

Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
HXO_4		 oder  $XO.O_2.OH$ Per-V-, Nb-, Ta-Säure	
X_2O_4			 N_2O_4 Stickstofftetroxyd

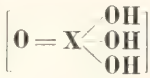
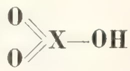
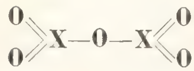
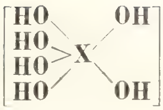
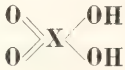
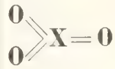
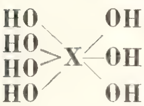
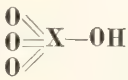
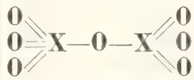
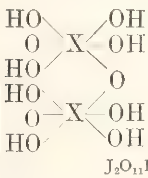
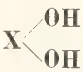
	6. Sauerstoffgruppe.		
II XH_2	 OH_2 Wasser XH_2 S-, Se-, Te-Wasserstoff XCl_2 S-, Cr-, Mo-, W-Dichlorid		
	 O_2H_2? Wasserstoffperoxyd		
	 $Cr(OH)_2$ Chromohydroxyd		X=O XO Cr-, Mo-Monoxyd
X_2Y_2	 O_2H_2? Wasserstoffperoxyd O_2R_2 Superoxyde S_2Y_2? H-, Na-Persulfid X_2Cl_2? S-, Se-Monochlorid		 O_3 Ozon
III XCl_3	 XCl_3 Cr-, Mo-, U-Tri-chlorid		
X_2O_3	 $Cr(OH)_3$ Chromihydroxyd	 CrO.OH Chromige S. (CrO.OMe) Chromite	 Me_2O_3 Cr-, Mo-, Sesquioxyd
IV XCl_4	 XCl_4 Se-, Te-, Mo-, W-, U-Tetrachlorid XR_2Cl_2 Alkyl- Se-, Te-Dichloride O(:R).HAc Oxoniumverbindungen		

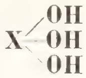
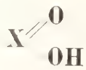
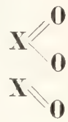
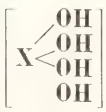
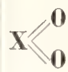
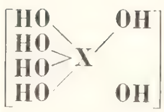
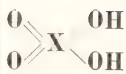
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
	 [SH_3.OH Sulfoniumhydroxyd] XR_3.OH Trialkyl-Sulfonium-, Telluronium-Verbindungen		
		 [SH_2:O β-Sulfonylsäure, Sulfoxyd] XR_2:O Alkyl-Sulf-, -Se-, -Te-Oxyde SCl_2:O Thionyl-(Sulfonyl-)-Chlorid	
		 [SH:O.OH β-Sulfoxylsäure] SR:O.OH β-Alkylsulfinsäure	
H_2XO_3 XO_2		 $XO(OH)_2$ Symm- (α-) S-ige, Se-ige, Te-ige S. $SO(OR)_2$ Schwefligsäureester	 O_3 Ozon? OX_2 S-, Se-, Te-, Mo-, W-, U-Dioxyd
		 $S_2O_3(OH)_2$ Di-(Pyro-) Schweflige Säure	
		 oder  $S_2O_2(OH)_2$ Unterschweflige (Hydroschweflige) Säure	
X_2Y_2	 ? O_2H_2 Wasserstoffperoxyd S_2Y_2 H-, Na-Persulfid X_2Cl_2 S-, Se-Monochlorid		
V			
XCl_5	 XCl_5 Mo-, W-, U-Pentachlorid		

Wertigkeitsstufe Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
VI			
XCl_6	 SF_6 Schwefelhexafluorid WCl_6 Wolframhexachlorid		
XO_2Y_2		 [SO_2H_2 α-Sulfonylsäure] XO_2R_2 Sulfone, Selenone; XO_2Cl_2 Chloride der S-, Se-, Te-, Cr-, Mo-, W-, U-Säure (Sulfuryl-, Chromyl- etc. Chlorid)	
$XYO_2.OH$		 $SHO_2.OH$ Unsymm. (β-) Schweflige S. $SRO_2.OH$ Sulfo-(Sulfon-)Säuren $XClO_2.OH$ Chlorsulfo-, Chlorchrom-Säure	
H_4XO_5	 Ortho-Tellursäure	 $XO(OH)_4$ Para-W-, U-Säure	
H_2XO_4 XO_3		 $XO_2(OH)_2$ Gewöhnl. (Meta-) S-, Se-, Te-, Cr-, Mo-, W-Säure; $UO_2(OH)_2$ Uransäure bezw. Uranylhydroxyd. $UO_2(O_2U)$ Pechblende UO_2Ac_2 Uranylsalze	 XO_3 S-, Te-, Cr-, Mo-, W-, U-Trioxyd
		 $X_2O_5(OH)_2$ Di-(Pyro-) S-, Cr-, W-, U-Säure	
		 $S_2O_6(OH)_2$ Per- (Ueber-) Schwefelsäure	 S_2O_7 Schwefelheptoxyd
		 $SO_2.(OOH).(OH)$ Oxyschwefelsäure, Sulfomonopersäure (Carosche S.)	

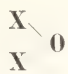
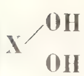
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
		 $SHO_2.SH$ Thioschweflige S.] $SRO_2.SH$ Alkylthiosulfosäure	
		 $SO_2(OH)(SH)$ Thioschwefelsäure	
		 $S_2O_4H_2$ Unterschweflige (Hydroschweflige) S.	
		 $S_2O_4(OH)_2$ Dithionsäure (Unterschwefelsäure)	
		 $S_3O_4(OH)_2$ Trithionsäure	
		 $S_4O_4(OH)_2$ Tetrathionsäure	 S_4O_6 Schwefelsesquioxyd
		 $S_5(O_4)OH$ Pentathionsäure	
VII		 $CrO_3.O.OH$ Chrompentapersäure	
		 $CrO_2(O.OH)_3$ Chromoctopersäure	
VIII XO_4			 UO_4 Urantetroxyd

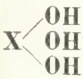
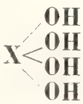
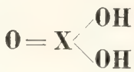
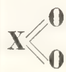
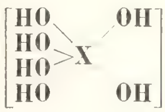
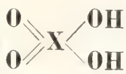
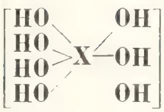
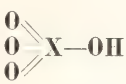
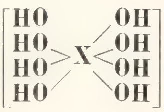
Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
	7. Fluorgruppe.		
I HX	**X—H** XH F-, Cl-, Br-, J-Wasserstoff XR, X_2R^{II} etc. Halogenalkyle etc.		
XOH	**X—OH** XOH (α-) Unter-Cl-ige, -Br-ige,- J-ige-S.		**$X_2{>}O$** Cl_2O Chlormonoxyd
II	**$X(OH)_2$** $Mn(OH)_2$ Manganohydroxyd		**X=O** MnO Manganooxyd
III	**$X(H)(H)(H)$** JCl_3 Jodtrichlorid **$X(OH)(H)(H)$** $J(R)_2.OH$ Jodoniumverbindungen		
HXO	**[X(OH)(OH)(H)]**	**X(=O)(H)** [γ-Unter-Cl-ige etc. S.] JXO Jodosoverbindungen	
HXO_2	**$X(OH)(OH)(OH)$** [Ortho-Säuren] $Mn(OH)_3$ Manganihydroxyd	**X(=O)(OH)** (α-) Meta- Chlorige Säure	**O=X—O—X=O** Mn_2O_3 Manganioxyd
IV XO_2	**$(HO)(HO)X(OH)(OH)$** $Mn(OH)_4$ Manganige S. Mn_3O_4 Manganoxyduloxyd Manganigsaures Mn^{II}	**$O{=}X(OH)(OH)$** $MnO(OH)_2$ Mangandioxydhydrat	**X(=O)(=O)** ClO_2? Chlordioxyd MnO_2 Mangandioxyd
V	**$(H)(H)X(H)(H)(H)$** JF_5 Jodpentafluorid		
HXO_2	**[(HO)(HO)X(OH)(OH)(H)]**	**$(O{=})(O{=})X—H$** [γ- Meta-Cl-ige etc. S.] JRO_2 Jodoverbindungen	

Wertigkeitsstufe Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
	 [Ortho-Säuren]	 [Para-Säuren]	
HXO_3 X_2O_5		 $XO_2(OH)$ Meta- (Gewöhnliche)- Cl-, Br-, J-Säure	 J_2O_5 Jodpentoxyd
VI H_2XO_4 XO_3	 (Ortho-Säuren)	 $MnO_2(OH)_2$ Meta- (Gewöhnliche) Mangan-S.	 MnO_3 Mangantrioxyd
VII	 $J(OH)_7$ Ortho-Perjodsäure	 $JO(OH)_5$ Para-Perjodsäure	
		 $JO_2(OH)_3$ Meso-Perjodsäure	
HXO_4 X_2O_7		 $XO_3(OH)$ Meta-(Gewöhnliche) Per-Cl-, J-, Mn-Säure	 X_2O_7 Cl-, Mn-Heptoxyd
		 $J_2O_{11}H_8$ Diperjodsäure	
II	**8. Eisengruppe.**		
$X(OH)_2$ XO	 $X(OH)_2$ Fe(o)-, Co(o)-, Ni(o)-Hydroxyd		X=O XO Fe(o)-, Co(o)-, Ni(o)-Oxyd

Wertigkeits-stufen Brutto-formeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
III			
$X(OH)_3$ X_2O_3			
	$X(OH)_3$ Fe(i)-, Co(i)-, Ni(i)-Hydroxyd	FeO.OH Goethit $Fe_3O_4 = (FeO.O)_2Fe$ Eisenoxyduloxyd, (Magneteisen) $Co_3O_4 = (CoO.O)_2Co$ Cobaltoxyduloxyd	X_2O_3 Fe(i)-, Co(i)-, Ni(i)-Oxyd
IV			
			
			FeS_2 Eisendisulfid
VI			
			
		$FeO_2(OH)_2$ Eisensäure	

9. Rutheniumgruppe und Osmiumgruppe.

Wertigkeits-stufen Brutto-formeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
I			
X_2O	[X—OH]		
			Pd_2O Palladiumsuboxyd
II			
$X(OH)_2$ XO			X=O
	$X(OH)_2$ Pd(o)-, Pt(o)-Hydroxyd		XO Rh(o)-, Pd(o)-, Os(o)-, Ir(o)-, Pt(o)-Oxyd

Wertigkeitsstufen Bruttoformeln	Hydride Hydroxyde	Anhydroverbindungen	Oxyde
III $X(OH)_3$ X_2O_3	 $X(OH)_3$ Ru-, Rh-, Ir-Trihydroxyd		 X_2O_3 Ru-, Rh-, Os-, Ir-Sesquioxyd
IV $X(OH)_4$ XO_2	 $X(OH)_4$ Ru(i)-, Rh(i)-, Pd(i)-, Os(i)-, Ir(i)-, Pt(i)-Hydroxyd	 $PtO(OH)_2$ Platinsäure	 XO_2 Ru(i)-, Rh(i)-, Pd(i)-, Os(i)-, Jr(i)-, Pt(i)-Oxyd
VI H_2XO_4		 $XO_2(OH)_2$ Os-, Ru-Säure	
VII HXO_4		 $RuO_3.OH$ Perrhuteniumsäure	
VIII XO_4			 XO_4 Ru-, Os- Tetroxyd (Ueber-Ru-, Os-säureanhydrid)

4. Zusammenstellung wichtiger Säuren. Wir geben nachstehend noch eine Zusammenstellung wichtiger Säuren, die ihrer Konstitution entsprechend gruppiert sind; die römische Ziffer bedeutet die Wertigkeitsstufe des charakteristischen Elements; die fettgedruckte Formel ist die typische Bruttoformel für die darunter verzeichneten Säuren.

I

HX

HF	Fluorwasserstoffsäure
HCl	Chlorwasserstoffsäure
HBr	Bromwasserstoffsäure
HJ	Jodwasserstoffsäure

HOX

HOCl	Unterchlorige S.
HOBr	Unterbromige S.
HOJ	Unterjodige S.

III

H_3XO_3

H_3BO_3	Ortho-Borsäure
H_3PO_3	Ortho-Phosphorige S.
H_3AsO_3	Ortho-Arsenige S.
H_3SbO_3	Ortho-Antimonige S.

HXO_2

HBO_2	Meta-Borsäure
HNO_2	Gew. Salpetrige S.
$HAsO_2$	Meta-Arsenige S.
$HSbO_2$	Meta-Antimonige S.
$HCrO_2$	Chromige S.
$HClO_2$	Chlorige S.

IV

H_4XO_4

H_4SiO_4	Ortho-Kieselsäure
H_4GeO_4	Ortho-Germaniumsäure
H_4SnO_4	Ortho-Zinnsäure
H_4PbO_4	Ortho-Bleisäure
H_4MnO_4	Manganige S.

H_2XO_3

H_2CO_3	Kohlensäure
H_2SiO_3	Meta-Kieselsäure
H_2TiO_3	Meta-Titansäure
H_2GeO_3	Meta-Germaniumsäure
H_2SnO_3	Meta-Zinnsäure
H_2PbO_3	Meta-Bleisäure
H_2PO_3	Unterphosphorsäure
H_2SO_3	Symm. Schweflige S.
H_2SeO_3	Symm. Selenige S.
H_2TeO_3	Symm. Tellurige S.
H_2PtO_3	Platinsäure

$H_8X_2O_7$

$H_8Si_2O_7$	Di-Kieselsäure
$H_8Ti_2O_7$	Di-Titansäure

V

H_3XO_4

H_3PO_4	Gew. Phosphorsäure
H_3AsO_4	Gew. Arsensäure
H_3SbO_4	Gew. Antimonsäure
H_3VO_4	Gew. Vanadinsäure
H_3NbO_4	Gew. Niobsäure

HXO_3

HBO_3	Perborsäure
HNO_3	Salpetersäure
HPO_3	Meta-Phosphorsäure
$HAsO_3$	Meta-Arsensäure
$HSbO_3$	Meta-Antimonsäure
$HBiO_3$	(Meta-)Wismutsäure
HVO_3	Meta-Vanadinsäure
$HNbO_3$	Meta-Niobsäure
$HTaO_3$	(Meta-)Tantalsäure
$HClO_3$	Chlorsäure
$HBrO_3$	Bromsäure
HJO_3	Jodsäure

$H_4X_2O_7$

$H_4P_2O_7$	Pyro(Di-)Phosphorsäure
$H_4As_2O_7$	Pyro(Di-)Arsensäure
$H_4Sb_2O_7$	Pyro(Di-)Antimonsäure
$H_4V_2O_7$	Pyro(Di-)Vanadinsäure

HXO_4

HVO_4	Pervanadinsäure
$HNbO_4$	Perniobsäure
$HTaO_4$	Pertantalsäure

VI

H_4XO_5

H_4WO_5	Para-Wolframsäure
H_4UO_5	Para-Uransäure

H_2XO_4

H_2SO_4	Schwefelsäure
H_2SeO_4	Selensäure
H_2TeO_4	Tellursäure
H_2CrO_4	Chromsäure
H_2MoO_4	Molybdänsäure
H_2WO_4	Meta-Wolframsäure
H_2UO_4	Meta-Uransäure
H_2MnO_4	Mangansäure
H_2FeO_4	Eisensäure
H_2OsO_4	Osmiumsäure
H_2RuO_4	Rutheniumsäure

VII

$H_2X_2O_7$

$H_2S_2O_7$	Di-(Pyro-)Schwefelsäure
$H_2Cr_2O_7$	Di-(Bi-)Chromsäure
$H_2W_2O_7$	Di-Wolframsäure
$H_2U_2O_7$	Di-Uransäure

HXO_4

$HClO_4$	Perchlorsäure
HJO_4	Perjodsäure
$HMnO_4$	Permangansäure
$HRuO_4$	Perrutheniumsäure

Schließlich werden noch die Bruttoformeln einiger wichtiger Säuren, die keinem häufiger vorkommenden Typus entsprechen, zusammengestellt.

III

H_3PO_2 Symm. Unterphosphorige S.
$H_2B_4O_7$ Tetraborsäure
$H_2N_2O_2$ Untersalpetrige S.

IV

H_2CO_2 Ameisensäure
$H_2C_2O_6$ Perkohlensäure
$H_2S_2O_4$ Unterschweflige S.
$H_2S_2O_5$ Dischweflige S.

V

H_3PO_2 Asymm. Unterphosphorige S.
H_3PO_3 Asymm. Phosphorige S.
$H_4P_2O_6$ Unterphosphorsäure?

VI

H_2SO_3 Asymm. Schweflige S.
$H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure
$H_2S_2O_4$ Unterschweflige S.?
$H_2S_2O_6$ Dithionsäure
$H_2S_3O_6$ Trithionsäure
$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure
$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure
$H_2S_2O_8$ Perschwefelsäure
H_2SO_5 Sulfomonopersäure

VII

$HCrO_5$ Chrompentapersäure
H_3CrO_8 Chromoctopersäure
H_5JO_6 Para-Perjodsäure
H_3JO_5 Meso-Perjodsäure
$H_8J_2O_{11}$ Di-Perjodsäure

Literatur. ***W. Ramsay***, *Moderne Chemie, I. Teil, Halle 1905.* — ***Remsen-Seubert,*** *Anorganische Chemie, IV. Aufl., Tübingen 1909.* — ***A. Werner,*** *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie (Bd. 8 der Sammlung „Die Wissenschaft“), II. Aufl., Braunschweig 1909.*

K. Schaum.

Chemische Verbindungen.

1. Definition. 2. Experimentelle Charakterisierung von Verbindungen. 3. Atomistische Verbindungen. 4. Molekularverbindungen oder Verbindungen höherer Ordnung. 5. Komplexe Salze. 6. Doppelsalze. 7. Organische Molekülverbindungen. 8. Systematik der Molekülverbindungen.

1. Definition. Die zusammengesetzten (d. h. mehrere Elemente enthaltenden) homogenen Gebilde (vgl. den Artikel „Chemie“, 11b) lassen sich in zwei Gruppen sondern. Die einen enthalten die Bestandteile (die übrigens nicht notwendig elementarer Natur sein müssen), nur in einem ganz bestimmten Verhältnis, in manchen Fällen auch in mehreren Verhältnissen; aber dann stehen die Mengen des einen Bestandteils, die auf die gleiche Menge des anderen kommen, im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen (Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen; vgl. den Artikel „Chemische Theorien“, 4). Ferner zeigen die Bestandteile ausgesprochene Unterschiede in ihren Eigenschaften gegenüber den Eigenschaften eines zusammengesetzten Gebildes dieser Gruppe. Und weiter findet bei der Entstehung des zusammengesetzten Gebildes aus den einfacheren Bestandteilen ein deutlich bemerkbarer Energieaustausch (Licht, Wärme, mechanische Arbeit) statt, und ganz entsprechend ist zur Zerlegung in die Bestandteile ein gleicher Energiebetrag aufzuwenden (seltener sind die Fälle, daß beim Zerfall eines zusammengesetzten Gebildes Energie abgegeben wird und entsprechend bei der Bildung aufzuwenden ist). — Solche zusammengesetzte Gebilde nennt man chemische Verbindungen im Gegensatz zu den homogenen Gemischen oder Lösungen, die aus den Bestandteilen in allen oder wenigstens innerhalb gewisser Grenzen in allen Verhältnissen darstellbar sind. Derartige Gemische gibt es in allen Aggregatzuständen und man unterscheidet demgemäß gasförmige, flüssige und feste Lösungen (vgl. den Artikel „Lösungen“). Vom Standpunkte der Atomlehre (s. den Artikel „Atomlehre“) sind diese Verhältnisse leicht zu verstehen. Bei den Verbindungen sind zwischen den einfacheren Bestandteilen, die selbst wieder zusammengesetzt sein können (s. unter 3), Kräfte wirksam, die auf die Vorstellung des Vorhandenseins von Bindungen (daher die Bezeichnung) zwischen den Bestandteilen führen. Dem Zustandekommen resp. dem Lösen der Verbindung entspricht ein bestimmter Energieausgleich. Und in den festen Verbindungsverhältnissen findet die Vorstellung ihre Begründung, daß die Vereinigung nach Atomen resp. Atomgruppen erfolgt. — Bei den Lösungen kommen dagegen (wenigstens im idealen Falle) zwischen den Bestandteilen keine individuellen Kräfte

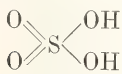
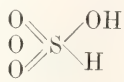
zur Geltung (in zunehmendem Maße bei konzentrierten Lösungen) und demgemäß unterliegt die Bildung und Zerlegung von Lösungen in energetischer Beziehung besonders einfachen Verhältnissen (vgl. den Artikel „Osmotische Theorie"). — Auf den Versuch, die stöchiometrischen Grundgesetze (das der konstanten und multiplen Proportionen) aprioristisch — d. h. ohne Bezugnahme auf die unmittelbar zugrundeliegenden Tatsachen — abzuleiten (Wald, Ostwald u. a.) soll hier nicht näher eingegangen werden, da die Diskussion dieser Frage noch nicht abgeschlossen sein dürfte (eine kritische Erörterung derselben von O. de Vries findet man Z. f. physik. Ch. **62**, 308, 1908).

2. Experimentelle Charakterisierung von Verbindungen. Obgleich in der Abstraktion eine durchaus einleuchtende Unterscheidung zwischen Verbindungen und Lösungen zu machen ist, finden sich in der Geschichte der Chemie viele Beispiele dafür, daß die Entscheidung in einzelnen Fällen prinzipielle Schwierigkeiten bietet. Das Sieden oder Erstarren einer flüssigen Phase bei konstanter Temperatur, was vielfach als unterscheidendes Merkmal zwischen Verbindungen und Lösungen angesehen werden kann, bietet keine sichere Gewähr. Denn es gibt homogene Gemische, die diese Eigentümlichkeit zeigen und wo dennoch die als Dampf oder Kristallmasse abgetrennte Phase nicht als Verbindung angesehen werden kann, obwohl die Zusammensetzung einem einfachen Verhältnis der Komponenten sehr nahe kommen mag. — Die verschiedenen Verfahren, die in strittigen Fällen zur Anwendung gekommen sind, laufen auf die Feststellung hinaus, ob sich der fragliche Stoff (von welchem nicht feststeht, ob er eine Verbindung oder eine Lösung ist), bei veränderten Bedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) als Phase von einfacher und konstanter Zusammensetzung aus einem Gemisch der Komponenten abtrennen läßt. Handelt es sich etwa um den Fall, daß sich aus einem flüssigen Gemisch zweier Stoffe (Elemente oder Verbindungen!) beim Abkühlen eine feste Abscheidung bildet, so wäre festzustellen, ob sich bei verschiedenen Temperaturen (aus flüssigen Gemischen geeigneter Zusammensetzung) feste Phasen von gleicher und einfacher oder kontinuierlich veränderlicher Zusammensetzung ausscheiden. Nur im ersteren Falle würde eine Verbindung vorliegen. Und wenn etwa ein flüssiges Gemisch zweier Stoffe (wie HCl und H_2O) wie ein einheitlicher Stoff unter Atmosphärendruck bei konstanter Temperatur destilliert und dazu noch einen Dampf gibt, dessen Zusammensetzung sehr nahe einem einfachen Verhältnis entspricht (wie im gegebenen Falle $1\,HCl : 8{,}01\,H_2O$), so wäre die sichere Entscheidung, ob eine Verbindung oder Lösung vorliegt, dadurch zu treffen, daß festgestellt wird, ob beim Sieden unter verschiedenen Drucken Dampf von gleicher oder kontinuierlich veränderlicher Zusammensetzung abgegeben wird. Eine (beständige) Verbindung ist dadurch charakterisiert, daß bei verschiedenen Drucken Destillate von gleicher und einfacher Zusammensetzung erhalten werden. Erhält man Destillate von stetig veränderlicher Zusammensetzung, so folgt daraus, daß der Dampf keine reine Verbindung, sondern ein einheitliches Gemisch mehrerer Stoffe ist. — Man darf aber nicht schließen, daß der Dampf und damit auch die dampfbildende Flüssigkeit neben den Bestandteilen keine Moleküle der Verbindung enthalte. Somit erfährt man auf diese Weise nur, daß eine Verbindung von der Zusammensetzung des Dampfes (bei dem herrschenden Drucke) nicht existiert — aber nicht etwa, daß es keine Verbindung aus den fraglichen Komponenten gibt. Die Annahme, daß in solch einem Falle in der flüssigen Phase eine Verbindung besteht, gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn sich bei tieferen Temperaturen eine feste Phase ausscheidet, die als Verbindung anzusprechen ist. Freilich bietet gerade die Entscheidung dieser Frage oft große Schwierigkeiten, nämlich immer, wenn ein homogenes Gemisch bei sehr hohen oder sehr tiefen Temperaturen eine feste Phase abscheidet, so daß die Trennung (wie auch bei sonst bequemen Temperaturen wegen zu großer Zähigkeit) schwer zu bewerkstelligen ist und somit der Nachweis der Konstanz der Zusammensetzung nicht mit Sicherheit erbracht werden kann. In solchen Fällen läßt sich aber vielfach indirekt, nämlich durch Aufnahme der Erstarrungskurve, eine Entscheidung treffen (vgl. die Artikel „Legierungen", „Chemisches Gleichgewicht" II, und „Phasenlehre").

Besondere Schwierigkeit bereitet die Unterscheidung zwischen Verbindungen und Lösungen auch in solchen Fällen, wo es sich um ein Produkt handelt (wie die Jodstärke), das aus einer nicht völlig homogenen Lösung abgeschieden oder durch Einwirkung eines gelösten Stoffes auf einen festen Stoff gewonnen wird, wo also die Gefahr besteht, daß keine vollständige molekulare Durchdringung und Trennung der verschiedenen Phasen erreicht wird (vgl. den Artikel „Adsorption"). Schließlich sei nochmals betont, daß es eine verschiedene Sache ist, zu entscheiden, ob eine als Dampf, Flüssigkeit oder Kristallmasse abgetrennte Phase eine einheitliche Verbindung ist, oder ob,

wenn dies zu verneinen ist, in einem Gemisch neben den Komponenten auch Moleküle einer Verbindung vorhanden sind (vgl. den Artikel „Hydrate" oder die zusammenfassende Darstellung von E. W. Washburn in Bd. 5 und 6 des Jahrbuchs der Radioaktivität und Elektronik, sowie unter 6 dieses Artikels).

3. Atomistische Verbindungen. Wenn die Bestandteile eines als Verbindung erkannten Stoffes elementarer Natur sind, so daß man den Bestand der Verbindung auf Kräfte zwischen den einzelnen Atomen zurückführen kann (wobei die Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse der verschiedenen Elemente durch die Wertigkeit, s. unten und im Artikel „Aequivalent", geregelt wird), spricht man von atomistischen Verbindungen im Gegensatz zu den Molekularverbindungen, von denen unter 4 bis 7 näher die Rede sein wird. Derartige Verbindungen sind: H_2O, NaCl, NH_3, CH_4, H_2SO_4. Formal kann man zwar viele solcher Stoffe als Verbindungen aus an sich schon zusammengesetzten Stoffen auffassen, z. B. H_2SO_4 als Verbindung von H_2O und SO_3 und demgemäß auch schreiben: $SO_3.H_2O$. Ja, es ist sogar recht wahrscheinlich, daß bei der Bildung von H_2SO_4 (aus SO_3 und H_2O) vorübergehend das Additionsprodukt $SO_3.H_2O$ entsteht. Indessen, es kommt nicht darauf an, was formal möglich ist oder was vorübergehend entsteht, sondern auf die Dauer wird sich nur diejenige Formulierung aufrecht erhalten lassen, die dem Verhalten des schließlichen Produktes entspricht, und das ist in dem herangezogenen Falle die, welche davon ausgeht, daß in der Schwefelsäure die Eigenschaften der einfacheren Stoffe: SO_3 und H_2O nicht zur Geltung kommen. Demgemäß wird man die sogenannte Konstitutionsformel (vgl. die Artikel „Konstitution" und „Chemische Typen") der H_2SO_4, welche die Verkettung der Atome in einer dem chemischen Verhalten möglichst nahekommenden Weise zum Ausdruck bringen soll, so zu schreiben haben:


statt etwa


Wesentlich ist nämlich dabei, daß der Schwefel in derselben Wertigkeitsstufe (vgl. den Artikel „Aequivalent") auftritt, wie in der Muttersubstanz (siehe den Artikel „Muttersubstanz") SO_3. Und weiter soll die Formel die Ersetzbarkeit einzelner Elemente (wie des Wasserstoffs durch Metalle) oder bestimmter Gruppen durch andere Gruppen oder Elemente von gleicher Wertigkeit (wie des —OH durch —NH_2, —Cl) und damit die Beziehungen der Stoffe, die sich von einer typischen Verbindung ableiten (Derivate), zur Muttersubstanz zum Ausdruck bringen. Ueber die Konstitution der verschiedenen Verbindungen finden sich nähere Angaben in den entsprechenden Artikeln. Die Grundlagen für die Aufstellung von Konstitutionsformeln sind in dem Artikel „Chemische Formeln" (unter 4) dargelegt.

Wenn eine Verbindung die Elemente in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe enthält, so daß keine weiteren Valenzen zur Wirksamkeit kommen (oder doch nur zwangsweise), spricht man von gesättigten Verbindungen im Gegensatz zu den ungesättigten wie Kohlenoxyd, CO, Stickoxyd, NO, Aethylen, C_2H_4, u. a. — Derartige Stoffe besitzen in besonderem Maße die Neigung, mit anderen Elementen oder Verbindungen kompliziertere Verbindungen einzugehen (s. unter 4 und den Artikel „Ungesättigte Verbindungen").

Je nach der Zahl der Valenzen (vgl. den Artikel „Valenzlehre"), die ein Element (oder Radikal, siehe den Artikel „Radikale") in einer Verbindung betätigt, bezeichnet man dasselbe als 1-, 2- resp. n-wertig, wobei der Wasserstoff als typisch einwertiges Element gilt. — Die Wertigkeit einer Verbindung ist je nach der Reaktion verschieden. Wenn in einer (gesättigten) Verbindung ein, zwei oder n Aequivalente eines Elementes (oder einer Gruppe) durch ein anderes Element (oder eine andere Gruppe) ersetzt werden kann (H durch Cl, H von Alkoholgruppen durch C_2H_3O, H von Säuren durch Metalle oder umgekehrt), bezeichnet man dieselbe als 1-, 2- oder n-wertig (s. auch den nächsten Abschnitt). — Bei ungesättigten Verbindungen wird die Wertigkeit durch die Anzahl der noch nicht abgesättigten Valenzen (der oder eines der Elemente) bestimmt.

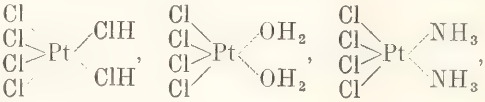
4. Molekularverbindungen oder Verbindungen höherer Ordnung. Viele atomistische Verbindungen vereinigen sich untereinander zu sogenannten Molekularverbindungen, womit gesagt werden soll, daß der Bestand dieser Verbindungen nicht in der gleichen Weise wie bei den atomistischen Verbindungen durch Kräfte zwischen den Atomen geregelt wird, deren Betätigung (freilich nicht der Intensität nach) in dem Valenzschema (vgl. den Artikel „Chemische Elemente") Ausdruck findet. — Beispiele sind die folgenden Fälle:

$$SO_3 + H_2O = O_3S.OH_2,$$
$$Cl_4Pt + 2HCl = Cl_4Pt.(ClH)_2,$$
$$BaCl_2 + 2H_2O = Cl_2Ba.(OH_2)_2,$$
$$AgCl + 2NH_3 = ClAg(NH_3)_2,$$
$$MgSO_47H_2O + Na_2SO_4.10H_2O$$
$$= Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O + 13H_2O.$$

Bezüglich des ersten Falles ist zu bemerken, daß man im Zweifel sein kann, ob das schließliche Produkt H_2SO_4 als eine Verbindung höherer Ordnung anzusehen ist. Aus dem, was im vorhergehenden Abschnitt darüber gesagt worden ist, kann kein Zweifel bestehen, daß diese Verbindung hier unter die atomistischen gerechnet wird. Dennoch ist zu betonen, daß das Produkt der obigen Reaktion ($O_3S.OH_2$) als ein Vorstadium der Bildung der atomistischen Verbindung (H_2SO_4) anzusehen ist, das mit den anderen in Parallele zu stellen und somit auf gleiche Ursachen zurückzuführen ist. — Daß molekulare Verbindungen recht stabile Gebilde sein können, ergibt sich aus dem Umstand, daß das Produkt der zweiten Reaktion, die Platinchlorwasserstoffsäure, mit Silbernitrat nicht die charakteristische Reaktion der Chloride, sondern einen gelben Niederschlag der Zusammensetzung Ag_2PtCl_6 gibt. — Die weiteren Fälle sind Beispiele dafür, daß sogenannte gesättigte Verbindungen mit Wasser, Ammoniak (oder ähnlichen Stoffen wie Aethylendiamin, Pyridin), ja sogar Salzen, Verbindungen höherer Ordnung bilden können.

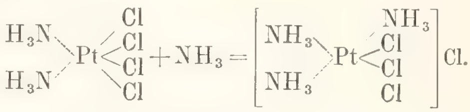
Soweit es sich um ungesättigte Verbindungen handelt, ist die Beteiligung an der Bildung von Molekularverbindungen ohne weiteres einleuchtend. — Um aber die große Zahl der anderen Verbindungen unter einheitlichen Gesichtspunkt bringen zu können, muß man zu der Annahme Zuflucht (Werner) nehmen, daß gewisse Elemente der einfachen Verbindungen besondere Valenzen (sogenannte Nebenvalenzen) betätigen können. Die Wertigkeit von gesättigten Verbindungen hinsichtlich der Beteiligung an der Bildung von Molekularverbindungen ergibt sich hiernach aus der Anzahl der Nebenvalenzen, die in Funktion treten können. Die Elemente, bei denen nach der systematischen Ordnung des umfangreichen Materials die Betätigung von Nebenvalenzen anzunehmen ist, sind die, welche in einer höheren Wertigkeitsstufe auftreten können (S, O, Cl, N, die Metalle). Ueber weitere Einzelheiten siehe den Artikel „Valenzlehre". — Es leuchtet ohne weiteres ein, daß sich auf dieser Grundlage eine viel größere Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse der einfacheren Bestandteile ergibt als nach den älteren Ansichten, auf Grund welcher die Betätigung von Valenzen in viel beschränkterem Maße stattfindet.

Die salzartigen Molekularverbindungen lassen sich in zwei Gruppen ordnen (zwischen deren typischen Repräsentanten es zwar zahlreiche Verbindungsglieder gibt, durch deren Unterscheidung aber dennoch die Uebersicht erheblich erleichtert wird. Zu der einen gehören die sogenannten komplexen Salze, zu der andern die Doppelsalze. Eine hiervon abweichende Gruppierung (in Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen) befolgt A. Werner, der die Erforschung dieses Gebiets durch Einführung neuer Vorstellungen und Begriffe (wie Koordinationszahl) in besonders erfolgreicher Weise gefördert hat. Eine typische Anlagerungsverbindung ist die oben (S. 584) schon erwähnte Platinchlorwasserstoffsäure $Cl_4Pt(ClH)_2$, der die folgenden analogen Verbindungen an die Seite zu stellen sind:



wobei die Hauptvalenzen durch Striche, die Nebenvalenzen durch punktierte Linien bezeichnet sind.

Eine Einlagerungsverbindung entsteht z. B. aus der letzteren durch Wechselwirkung mit NH_3:



Das Chlor rückt durch die Einlagerung von NH_3 in die äußere Sphäre, und erlangt durch die „indirekte Bindung" die für Chlorion charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. die Fällbarkeit durch Silberion Ueber weiteres s. den Artikel „Valenzlehre" und das unter Literatur genannte Werk.

Daß diese Gruppierung hier nicht befolgt wird, obwohl diese Vorstellungen sich als sehr fruchtbar erwiesen haben, findet darin seine Rechtfertigung, daß eine auf das Verhalten der Stoffe im gelösten Zustand gegründete Klassifikation vom praktischen Standpunkte aus den Vorzug verdient.

5. Komplexe Salze. Als komplexe Salze bezeichnet man Verbindungen, deren Lösungen nicht (oder nur in untergeordnetem Betrage) die Ionen der einfacheren Bestandteile enthalten, sondern vorwiegend zusammengesetzte, komplexe Ionen. Diese Stoffe zeigen demgemäß Abweichungen in ihrem Verhalten in der Beziehung, daß die den einfacheren Bestandteilen entsprechenden Reaktionen abgeschwächt sind und daß neue den komplexen Ionen eigentümliche Eigenschaften auftreten. Beispielsweise zeigt die Lösung des $K_3Fe(CN)_6$ nicht die charakteristischen Reaktionen des Ferriions (Fällbarkeit durch NH_3), ebenso nicht das für Cyanion charakteristische Verhalten (der Fällbarkeit durch $AgNO_3$ als weißes AgCN, vielmehr ent-

steht ein roter Niederschlag, dem die Zusammensetzung $Ag_3Fe(CN)_6$ zukommt). Dagegen ist Kalium durch die bekannten Reagentien fällbar. Daraus würde also folgen, daß die Dissoziation dieses Salzes nicht nach dem Schema:

$$K_3Fe(CN)_6 = 3K^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6CN',$$

sondern vorwiegend in die Ionen: $3K^{\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$ erfolgt.

Es lassen sich also — falls der komplexe Charakter so ausgesprochen ist — schon durch qualitative Reaktionen Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der Komplexe gewinnen, zumal, wenn das Salz als feste Phase abscheidbar ist und somit dessen Zusammensetzung ermittelt werden kann.

Größere Schwierigkeit bietet die Ermittelung der Zusammensetzung von nicht isolierbaren Komplexen. Da diese Frage nur auf indirektem Wege gelöst werden kann, sind derartige Schlüsse immer mit einiger Unsicherheit behaftet, solange nicht dasselbe Ergebnis mit Hilfe mehrerer unabhängiger Methoden erzielt worden ist. — Verhältnismäßig einfach liegt der Fall, wenn es sich um einen ziemlich beständigen Komplex handelt, wenn also die Komplexbildung praktisch vollständig verläuft (was aber noch nicht die Isolierbarkeit bedingt). Dann kann man durch Messung des thermischen Effekts in seiner Abhängigkeit von der zugesetzten Menge des einen Stoffs, der einen Teil des Komplexes bildet, Aufschluß über die Zusammensetzung gewinnen. So fanden Berthelot und Delépine (C. r. **129**, 326, 1899), daß bei Zugabe von $2NH_3$ (1 Mol. = 1 l) zu $1AgNO_3$ (1 Mol. = 2 l) 13,35 Cal entwickelt werden, während ein weiterer Zusatz von $2NH_3$ nur die Abgabe von weiteren 0,067 Cal bewirkt. Für denselben Fall hat A. Reychler (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 555, 1897) festgestellt, daß auf Zusatz von NH_3 zu einer Silbersalzlösung (Nitrat, Nitrit, Sulfat) keine Erniedrigung des Gefrierpunkts beobachtet wird, solange der Zusatz nicht die Menge von $2NH_3$ auf 1 Ag (entsprechend der Bildung des komplexen Ions $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ und des dazugehörigen Salzes) übersteigt, während ein die angegebene Menge überschreitender Zusatz die normale Erniedrigung bewirkt. Auch durch Ueberführungsversuche (wobei eine Lösung von $AgNO_3 + nNH_3$ ($n > 2$) an eine Lösung von NH_4NO_3 grenzte, ist von W. R. Whitney und A. C. Melcher (J. Amer. Ch. Soc. **25**, 69, 1903) festgestellt worden, daß in die zweite Lösung ein Ion von der Zusammensetzung $Ag_m(NH_3)_{2m}^{m\cdot}$ wandert. Daß sich auch aus Viskositätsbestimmungen Anhaltspunkte für die Zusammensetzung von den Komplexen, die verschiedene Kationen mit NH_3 bilden, gewinnen lassen, ist von A. A. Blanchard (J. Amer. Ch. Soc. **26**, 1315, 1904) gezeigt worden. Ebenso hat sich aus der Verminderung des NH_3-Partialdrucks wie durch Bestimmen der Aenderung der Verteilung von NH_3 zwischen Wasser und einem anderen Lösungsmittel (das den Komplex nicht löst) die Zusammensetzung der gelösten Metall-Ammoniaksalze ableiten lassen.

Diese Methoden sind jedoch nicht immer anwendbar, im besonderen nicht auf die Fälle, in denen der Komplex unbeständig ist und wenn zwei Komponenten in mehreren Verhältnissen zu Komplexen zusammentreten können. Es sollen daher noch zwei weitere Wege zur Entscheidung der Frage skizziert werden, die von Bodländer angegeben und bereits auf zahlreiche Fälle angewandt worden sind.

Das eine Verfahren beruht auf der Bestimmung der Löslichkeitserhöhung eines schwer löslichen Salzes durch einen Stoff, der mit dem einen Bestandteil des Salzes einen Komplex bildet, z. B. von AgCl in NH_3-Lösungen verschiedener Konzentration. Je nach der Gleichung, nach der die Komplexbildung vor sich geht, ob im gegebenen Falle nach:

$$AgCl + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2Cl \text{ oder}$$
$$AgCl + 3NH_3 = Ag(NH_3)_3Cl,$$

ergeben sich bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (vgl. S. 308 u. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht" unter 4) verschiedene Ausdrücke. Die Konstanz eines derselben über ein größeres Konzentrationsintervall des Stoffs, dessen Konzentration unabhängig variiert werden kann (NH_3), wobei auf Abweichungen von der Proportionalität zwischen aktiver Masse und Konzentration zu achten ist, kann als Beweis dafür angesehen werden, daß der Vorgang, auf welchen sich der Ausdruck bezieht, in dem entsprechenden Konzentrationsbereich stattfindet. Dabei ist aber zu beachten, daß sich für Vorgänge, die demselben allgemeinen Schema entsprechen, auch gleiche Ausdrücke ergeben. So sind die Reaktionen:

$$AgCl + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2Cl \text{ und}$$
$$2AgCl + 3NH_3 = Ag_2(NH_3)_3Cl_2$$

Spezialfälle der allgemeinen Gleichung:

$$mAgCl + (m+1)NH_3 = Ag_m(NH_3)_{m+1}Cl_m,$$

das heißt für beide ergibt sich derselbe Massenwirkungsausdruck. Die Entscheidung läßt sich durch Ermittelung der Löslichkeit von AgCl in NH_3 in Gegenwart eines anderes Chlorids oder Silbersalzes erbringen. Dann ergeben sich für die beiden Spezialfälle verschiedene Ausdrücke und aus der Konstanz des einen oder des anderen läßt sich ersehen, welche Reaktion vor sich geht. (s. G. Bodländer und R. Fittig, Z. f. phys. Chemie **39**, 597, 1901).

Wenn, wie bei leicht löslichen Salzen, die Anwendung dieser Methode ausgeschlossen ist, bietet sich die Möglichkeit, durch Messung der

elektromotorischen Kraft von geeigneten Kombinationen die Zusammensetzung des Komplexes zu erschließen. Für die Bildung eines Komplexes nach dem Schema: $mA+nB \rightleftarrows Am\,Bn$ wie $mAg^{\cdot}+nNH_3=Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}$ ergibt sich bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes der Ausdruck:

$$[A]^m \times [B]^n = K.[A_m.B_n] \text{ resp}$$
$$[Ag^{\cdot}]^m \times [NH_3]^n = k.[Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}].$$

Den letzteren Ausdruck, auf den die weitere Betrachtung beschränkt werden soll, kann man auch schreiben $[Ag^{\cdot}]^m.[NH_3]^n=k.D.\alpha$, wo D die Konzentration des Komplexes und α dessen Dissoziationsgrad bedeutet. Für zwei Lösungen mit gleichem Gehalt an Komplex, aber verschiedenen Konzentrationen an NH_3, nämlich $[NH_3]_1$ und $[NH_3]_2$, wobei die Dissoziationsgrade als gleich angesehen werden können, ergibt sich somit:

$$\frac{[Ag^{\cdot}]_1^m}{[Ag^{\cdot}]_2^m} = \frac{[NH_3]_2^n}{[NH_3]_1^n} \text{ oder } \frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2} = \frac{[NH_3]_2^{n/m}}{[NH_3]_1^{n/m}}.$$

An Stelle der Konzentrationen ist genauer mit den aktiven Massen zu rechnen (s. unten).

Und für eine Kombination mit zwei Silberelektroden, die in die beiden durch einen Heber verbundenen Lösungen tauchen, folgt:

$$\pi = 0.058 \log \frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2} = 0.058 \log \frac{[NH_3]_2^{n/m}}{[NH_3]_1^{n/m}},$$

und damit

$$\frac{n}{m} = \frac{\pi}{0.058 \log \frac{[NH_3]_2}{[NH_3]_1}}.$$

Für zwei Lösungen mit gleicher und überschüssiger NH_3-Konzentration, aber verschiedenem Gehalt an Komplex, ergibt sich in gleicher Weise:

$$\frac{[Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}]_1}{[Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}]_2} = \frac{[Ag^{\cdot}]_1^m}{[Ag^{\cdot}]_2^m}$$

und für die Kombination aus diesen Lösungen und zwei in dieselben tauchenden Silberelektroden ist:

$$\pi = 0.058 \log \frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2} = \frac{0.058}{m} \log \frac{[Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}]_1}{[Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}]_2},$$

$$\text{also } m = \frac{0.058}{\pi} \log \frac{[Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}]_1}{[Ag_m(NH_3)_n^{m\cdot}]_2}.$$

Die NH_3-Konzentrationen — bei Bestimmung des Wertes von n/m — sind gleich der Gesamtkonzentration, vermindert um die zur Komplexbildung verbrauchte Menge, wobei ev. probeweise mit verschiedenen Werten von n zu rechnen ist. Die aktive Masse des NH_3 ist angenähert gleich dem $(1 + 0.05.n)$-fachen der Konzentration. Die Konzentrationen des Komplexions — bei Bestimmung des Wertes von n — können gleich der Konzentration des Silbersalzes gesetzt werden. — Aus den für verschiedene Konzentrationsverhältnisse ermittelten Werten von n/m und m ergibt sich ohne weiteres n, wobei nur noch die Beschränkung zu beachten ist, daß m und n kleine und ganze Zahlen sein müssen (s. G. Bodländer, Die Untersuchung von komplexen Verbindungen, Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von Richard Dedekind, Braunschweig 1901).

6. Doppelsalze. Die sogenannten Doppelsalze verhalten sich im Gegensatz zu den komplexen Salzen im gelösten Zustande wie ein Gemisch der Einzelsalze. Der Bestand dieser Molekularverbindungen ist also, soweit das eben Gesagte zutrifft, auf den kristallisierten Zustand beschränkt und vielleicht durch die kristallographische Struktur bedingt. Es ist aber gewiß in keinem Falle möglich, zu sagen, daß nicht auch chemische Kräfte im Spiele seien. Somit wird es sich bei der Charakterisierung von Doppelsalzen einesteils darum handeln, die Beständigkeitsverhältnisse, d. h. die Bedingungen der Bildung und Spaltung der kristallisierten Salze in Berührung mit Lösung zu ermitteln und weiter festzustellen, ob in der Lösung ein Komplex vorhanden ist, wobei die Frage der Zusammensetzung des Komplexes um so schwieriger zu beantworten ist (wenn sich nicht aus der des festen Salzes Anhaltspunkte ergeben), je kleiner der Umfang der Komplexbildung ist. Die erste Frage kann hier übergangen werden, weil sie in dem Artikel „Phasenlehre" ihre Beantwortung findet. — Die Entscheidung, ob zwei gelöste Salze (eventuell auch Säuren oder Basen) Molekülaggregate bilden, läßt sich so erbringen, daß man feststellt, ob das Doppelsalz dieselbe Erniedrigung des Gefrierpunktes (oder eine sonstige der Molekelzahl parallel gehende Wirkung) gibt wie die beiden Salze, wenn jedes für sich zu der gleichen Konzentration gelöst ist. Dabei ist natürlich eventuell die durch die gegenseitige Beeinflussung der Dissoziation bewirkte Aenderung der Molekelzahl zu berücksichtigen. Ebenso läßt sich durch Methoden, mit deren Hilfe die Konzentration der Ionen bestimmt wird, ermitteln, ob mehr Ionen verschwinden als der gegenseitigen Zurückdrängung der Dissoziation entspricht oder ob gar eine Vermehrung der Ionenzahl (wie z. B. bei Zusatz von Mannit zu einer Lösung von Borsäure) stattfindet. Allerdings bietet die Ermittelung der Dissoziationsgrade in Gemischen von zwei oder mehreren Elektrolyten eine Aufgabe, die sich nur mit Hilfe besonderer rechnerischer Methoden (s. J. G. MacGregor Z. f. physik. Chem. 33, 529, 1900) oder unter Anwendung des Isohydrieprinzips (vgl.

den Artikel „Lösungen“ unter 7bβ und R. Hofmann, Z. f. phys. Chem. **45**, 584, 1903 und **51**, 59, 1905) bewältigen läßt.

7. Organische Molekularverbindungen. Da zwischen organischen und anorganischen Verbindungen nur aus Gründen der Zweckmäßigkeit unterschieden wird (vgl. den Artikel „Anorganische Chemie“) und die Bildung von Molekülverbindungen mit Eigenschaften in Zusammenhang steht, die allen Elementen (wenn auch in verschiedenem Maße) eigentümlich sind, ist es ohne weiteres einleuchtend, daß es organische, wie auch gemischte (d. h. einen anorganischen und organischen Bestandteil enthaltende) Molekülverbindungen gibt. Es besteht nur der Unterschied, daß die anorganischen Molekülverbindungen in der Mehrzahl Elektrolyte, die organischen dagegen vorwiegend Nichtelektrolyte sind. Dementsprechend können auch nur manche von den oben erwähnten Methoden zum Nachweis der Existenz gelöster Molekülverbindungen wie zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung Anwendung finden (über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Fall der Bildung von Anthracenpikrat vgl. den Artikel „Chemische Gleichgewichte“, 12b). Oft läßt sich die Existenz von (labilen) Molekülverbindungen nur auf Grund der Bildungsweise eines bestimmten Stoffs vermuten. Beispiele dieser Art finden sich unter den Grignardschen Reaktionen (vgl. den Artikel „Synthese“).

8. Systematik der Molekülverbindungen. Die verschiedenen Versuche, die große Mannigfaltigkeit der Molekülverbindungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt mit den einfacheren (atomistischen) Verbindungen zu bringen, kommen sämtlich auf eine Erweiterung der Valenzvorstellungen hinaus. Außer den schon unter 4 erwähnten Vorstellungen von Werner, die in dem Artikel „Valenzlehre“ weiter ausgeführt werden, ist hier im besonderen auf die Auffassungen von Abegg und Bodländer (Z. f. anorg. Chem. **20**, 453, 1899) kurz einzugehen. Diese Forscher gehen davon aus, daß die wichtigsten Eigenschaften der Verbindungen der anorganischen Elemente, also auch die Bildung von komplexen Salzen, durch die Affinität der chemischen Elemente zur Elektrizität (die Elektroaffinität, die ihrerseits wieder in zahlenmäßigen Beziehungen zu der Entladungsspannung eines Ions steht), bedingt sind. Die komplexen Ionen werden als Verbindungen eines (schwach elektroaffinen) Ions mit einem sogenannten Neutralteil, der entweder ein Salz sein kann (wie AgCN bei dem Ion $Ag(CN)_2'$) oder von nicht-salzartigem Charakter (wie NH_3 oder H_2O), aufgefaßt. — Während in dieser Arbeit der Schwerpunkt der Erörterung mehr auf die energetische Seite gelegt wird, insofern die Beständigkeit der Komplexe in Beziehung zur Elektroaffinität gebracht wird, gibt R. Abegg in einer späteren Arbeit (Z. f. anorg. Chem. **39**, 330, 1904: Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen), eine die stöchiometrische Seite betreffende Erweiterung des Valenzbegriffs, indem er den Elementen die Fähigkeit der Betätigung positiver und negativer Valenzen (Normal- und Kontravalenzen) nach bestimmten durch die Stellung im periodischen System gegebenen einfachen Zahlenverhältnissen zuschreibt (s. auch den Art. „Nichtmetalle“ unter 4). Dadurch ist ohne weiteres eine viel größere Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse der Elemente und damit auch die Möglichkeit der einheitlichen Auffassung der einfachen und der sogenannten Molekularverbindungen gegeben. Auf einen Versuch von Abegg, seine Ansichten auf das Gebiet der organischen Molekularverbindungen zu übertragen, kann hier nur verwiesen werden (s. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 4112, 1905).

Literatur. ***A. Werner***, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 8. Heft der Sammlung „Die Wissenschaft“, 2. Aufl., Braunschweig 1909.* — ***F. Henrich***, *Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, Braunschweig 1908.* — ***van't Hoff***, *Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1909.*

W. Böttger.

Chemische Verwandtschaft.

1. Geschichtliches. 2. Affinitätsbestimmung. Verwandtschaftsreihen. 3. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. 4. Anwendung der Thermodynamik auf das Affinitätsproblem. 5. Berthelots Irrtum. 6. Untersuchungsmethoden der chemischen Verwandtschaftslehre im allgemeinen. 7. Dissoziationskonstante. 8. Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren bezw. einer Säure zwischen zwei Basen.

Die chemischen Grundstoffe (Elemente) sowie insbesondere deren Verbindungen sind bekanntlich nichts unveränderlich Gegebenes. Sie verwandeln sich und verändern sich in mannigfaltiger Weise. Die Ursache dieser Umwandlungen und Veränderungen, der chemischen Reaktionen, bezeichnen wir als chemische Verwandtschaft oder Affinität.

1. Geschichtliches. Der Name Affinität ist ein Ueberbleibsel einer Bezeichnungsweise der antiken Naturphilosophen, der Ausdruck der auf Hippokrates zurück-

zuführenden Anschauung, daß den Stoffen, damit sie sich vereinigen können, etwas gemeinsam sein müsse. Nach der Lehre der antiken Atomistiker bestanden die Stoffe aus Atomen verschiedener Größe, Anordnung und Geschwindigkeit. Die Ursache, welche sie zusammenhielt, war von Empedokles unter dem Bilde von Liebe und Haß dargestellt worden, durch deren Wirkung sich die Atome umlagerten, andere Richtungen und Geschwindigkeiten erhielten. Dieser antiken, auf idealistischem Denken basierenden Atomtheorie lehnte sich die Atomtheorie Gassendis an. Um der Mannigfaltigkeit der schon damals beobachteten Erscheinungen aber folgen zu können, machte sich das Bedürfnis nach spezielleren Hypothesen geltend. Es entstand die Korpuskularhypothese Borellis[1]), die ihren eifrigsten Vertreter in Lemery[2]) fand und in der verschiedenen Beschaffenheit der Atome, ihrer Form und Ausstattung mit bestimmten Organen (Luft besteht aus zylindrisch verästelten Teilchen, Wasser besitzt biegsame, haarförmige Werkzeuge) die Ursache ihrer Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit sah. Die Unzulänglichkeit dieser Korpuskulartheorie wurde von Newton klargelegt, der sein für die Kosmik so epochales Gesetz der Massenanziehung in die Molekularwelt einführte.[3]) Wenngleich die chemischen Hypothesen der Folgezeit und zwar bis auf den heutigen Tag durch die Newtonsche Annahme der Wirkung von Fernkräften zwischen den Atomen von Einfluß waren, kann ihr ein positiver Wert kaum zugemessen werden.

Buffon[4]) modifizierte die Newtonsche Uebertragung dahin, daß bei der kleinen Entfernung der einander anziehenden Atome deren Gestalt von ausschlaggebender Bedeutung ist, in welche Ansicht er sich mit Torbern-Bergmann teilte. Auch Wenzel und Berthollet erklärten mehr oder weniger bestimmt, daß die Berücksichtigung der Gestalt der sich anziehenden Atome der wahre Weg sei, um den letzten Grund der chemischen Verwandtschaftserscheinungen aufzudecken. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts entstand eine neue Anschauung über die Ursache der „gegenseitigen Anziehung der Atome", die elektrochemische. Während Davy annimmt, daß die Atome erst bei ihrer Berührung oder Näherung verschiedene elektrische Zustände erhalten, die die Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft bewirken, nahm Berzelius an, daß die Atome von vornherein in polarer Anordnung elektrisch seien, eine Annahme, die übrigens auch früher schon von Schweigger aufgestellt worden war. Es soll hervorgehoben werden, daß in der elektrochemischen Spannungsreihe (s. den Artikel „Elektrochemie"), durch welche Berzelius gemäß seiner Theorie die Affinitätsverhältnisse der Elemente untereinander wenigstens qualitativ ausdrückt, die ersten Anfänge einer vergleichenden Messung der Affinität zu sehen sind.

2. Affinitätsbestimmung. Verwandtschaftsreihen. Die ersten Autoren, bei denen viele chemische Vorgänge auf eine Verschiedenheit der chemischen Kräfte zurückgeführt werden, sind Glauber und Boyle (Kopp, Geschichte der Chemie II, 293). Die Ursache dieser Verschiedenheiten konnte unter Miteinbeziehung der obenerwähnten Newtonschen Ansichten dahin veranschaulicht werden, daß sich die Atome je nach ihrer Natur mit verschiedener Kraft anziehen. Hatten schon die genannten Autoren Reihen chemisch ähnlicher Stoffe angegeben, von denen jeder den anderen aus bestimmten Verbindungen zu verdrängen vermag, so hatte Stahl zu Beginn des 18. Jahrhunderts zahlreiche derartige „Verwandtschaftsreihen" aufgestellt, deren Gedanke lange Zeit die Entwickelung der Affinitätslehre beherrschte und auf der Ansicht beruhte, daß die chemische Verwandtschaft nach Art einer mechanischen Kraft anzusehen sei. Wie eine größere Kraft die kleinere „überwindet", so daß sich der angegriffene Körper im Sinne der größeren bewegt, so sollten auch die chemischen Reaktionen ausschließlich im Sinne der größeren Verwandtschaft stattfinden. Geoffroy der Aeltere gab diesen Reihen eine Form, welche dauernd beibehalten wurde. Er spricht in seiner ersten Abhandlung (Mem. de l'acad. Roy des Sciences 1781 S. 202) den Satz aus: „Jedesmal, wenn zwei Stoffe, die einige Neigung haben sich zu verbinden, miteinander verbunden sind und es kommt ein dritter dazu, welcher mehr Beziehung zu einem von beiden hat, so verbindet er sich mit ihm und treibt den anderen aus." Diese Affinitätstabellen waren um die Mitte des vorigen Jahrhunderts allgemein im Gebrauch. Sie wurden beständig erweitert und vervollkommnet. Diese Entwickelung fand ihren Höhepunkt und Abschluß durch den schwedischen Chemiker Bergmann, der auch als erster auf die Veränderlichkeit der chemischen Vorgänge mit der Temperatur hinwies. Schon in dieser Zeit war der Einfluß der Mengen der einzelnen reagierenden Stoffe auf den Verlauf der chemischen Reaktionen, die „Massenwirkung"

[1]) K. Laßwitz, Pogg. Ann. 153, 973, 1874.
[2]) Cours de chymie. II. Aufl. Leyden 1716, S. 594.
[3]) Vgl. Kopp, Geschichte der Chemie, II. 310 u. Lasswitz, Pogg. Ann. 153, 385.
[4]) Vgl. Guyton Morveau, Allgemeine Grundzüge der Affinität. Deutsch von Vert, Berlin 1794, 582.

nicht mehr unbekannt und Bergmann hat einigermaßen auf die hier vorkommenden „Ausnahmen" seiner Verwandtschaftsreihen bedingt durch Massenwirkung hingewiesen. Den gleichen verkennenden Standpunkt des Einflusses der Massenwirkung finden wir bei der Aufstellung der Verwandtschaftsgesetze durch Guyton Morveau (Achard, Chemisch pysikalische Schriften S. 357, 1780), der sich folgendermaßen ausdrückt: „Aus der Verwandtschaft eines Stoffes mit einem anderen darf man nicht auf die Verwandtschaft schließen, welche eine aus beiden Substanzen mit einem Uebermaße der einen zusammengesetzten Masse äußert." Der erste unzweideutige Ausdruck des Einflusses der Massenwirkung wird von Wentzel[1]) ausgesprochen, indem er den Gedanken vertritt, daß die Größe der chemischen Verwandtschaft aus der Geschwindigkeit entsprechender Vorgänge unter übereinstimmenden Bedingungen zu erschließen ist. Für den Satz, daß die Stärke der chemischen Wirkung proportional ist der Konzentration der wirkenden Stoffe, das allgemeinste Gesetz der chemischen Verwandtschaft darf Wentzel als Entdecker angesprochen werden. Während jedoch Wentzel zwar das Prinzip der Massenwirkung richtig ausgesprochen, es aber nicht weiter zur Entwickelung chemischer Vorgänge oder zur Kritik der üblichen Ansichten über die Wirkungsweise der chemischen Verwandtschaft benützt hatte, sind diese beiden wesentlichen Schritte durch C. L. Berthollet[2]) getan worden, der betont, daß die chemische Wirksamkeit der reagierenden Stoffe nicht durch ihre Gewichtsmenge, sondern durch den Grad ihrer Konzentration bestimmt wird. In der darauffolgenden Zeit traten zum Teil diese Ideen wieder in den Hintergrund, andere Forscher näherten sich denselben bald mehr oder minder. In dieser Hinsicht soll auf die 1862 erfolgten Untersuchungen durch Berthelot und Péan de St. Gilles[3]) über die Bilung der Ester aus Säuren und Alkoholen hingewiesen werden, in welchem der teilweise und bedingte Verlauf der Reaktionen in der Zeit ungemein anschaulich experimentell verfolgt werden konnte (über Berthelots thermodynamischen Irrtum siehe weiter unten). Die mathematische Formulierung der Affinitätslehre blieb den norwegischen Forschern C. M. Guldberg und D. Waage vorbehalten.

[1]) 1777 Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper.

[2]) Bd. 74 der Klassiker der exakten Naturwissenschaften.

[3]) Ann. chim. phys. (3), 65, 385, 1862, 66, 5, 1862 und 68 ,225, 1863.

3. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (vgl. auch die Artikel „Chemische Kinetik" und „Chemisches Gleichgewicht"). Die Theorie der Massenwirkung dieser Forscher fußte in dem Satze: daß die chemische Wirkung der wirksamen Menge proportional sei, wobei letztere durch die in der Raumeinheit vorhandene Menge (also die Konzentration) gegeben ist. Wirken zwei Stoffe A und B aufeinander, unter Bildung der Stoffe C und D, also nach

$$A+B \rightarrow C+D, \quad \ldots\ldots 1)$$

so ist die Wirkung der Menge jedes derselben proportional und wird Null, wenn eine der Mengen Null wird. Somit muß die Intensität der Wechselwirkung zweier Stoffe durch das Produkt beider wirksamer Mengen $C_A . C_B$[1]) gemessen werden. Ferner ist die Wechselwirkung von der Temperatur, von der Natur der Stoffe und anderen Umständen abhängig. Diese letzteren Einflüsse können bei bestimmter Temperatur durch einen Koeffizienten k dargestellt werden. Die Kraft M_1 des chemischen Vorganges wird demnach gemessen durch das Produkt

$$M_1 = k_1 C_A C_B \quad \ldots\ldots 2)$$

Ist der betrachtete Vorgang ein umkehrbarer, wie es theoretisch ja stets der Fall ist, d. h. können aus den entstandenen Produkten C und D wiederum die ursprünglichen Stoffe A und B entstehen, d. h. verläuft die betrachtete Reaktion im entgegengesetzten Sinne

$$C+D \rightarrow A+B, \quad \ldots\ldots 3)$$

so macht sich bei der obenerwähnten Reaktion 1) eine entgegengesetzte Kraft bemerkbar, die durch die analoge Formel

$$M_2 = k_2 . C_C . C_D \quad \ldots\ldots 4)$$

ausgedrückt ist, in der C_C und C_D die aktiven Mengen der neuentstandenen Stoffe darstellen und k_2 ihr Wirkungskoeffizient ist. Wenn die beiden Kräfte im Gleichgewicht sind, so ändern sich die wirksamen Mengen nicht mehr und es ist

$$k_1 C_A C_B = k_2 C_C C_D \quad \ldots\ldots 5)$$

oder

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C . C_D}{C_A . C_B} \quad \ldots\ldots 6)$$

wobei wir nun unter den einzelnen Konzentrationswerten C_A, C_B, C_C und C_D die im Gleichgewichtszustande vorliegenden Konzentrationen der betreffenden Stoffe zu verstehen haben (natürlich nicht die ur-

[1]) Wir wollen hier und im folgenden unter C_A, C_B, C_C, C_D usf. die Konzentration der einzelnen Stoffe A, B, C D usf. verstehen.

sprünglichen Konzentrationen vor Beginn der Reaktion). Da k_1 und k_2 konstant sind, ist auch ihr Quotient eine Konstante K, also

$$K=\frac{C_C C_D}{C_A C_B} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 7)$$

Reagieren ganz allgemein n Mol des Stoffes A mit m Mol des Stoffes B zu p Mol des Stoffes C und q Mol des Stoffes D, geht, wie durch ganz analoge Ableitung zu zeigen ist, der Ausdruck für K in

$$K=\frac{C^p{}_C\, C^q{}_D}{C^m{}_A\, C^n{}_B} \quad \ldots \ldots \quad 8)$$

den allgemeinsten Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes (s. S. 472) über. Für den etwas unklaren, oder richtig gesagt experimentell schwer faßbaren Begriff der „chemischen Kraft“, der durch die obigen Ausdrücke 2) und 4) gegeben erscheint, führte van't Hoff den Begriff chemische Geschwindigkeit ein, indem er die chemische Kraft M_1 und M_2 proportional der chemischen Geschwindigkeit v_1 und v_2 setzte

$$M_1=\varphi v_1 \text{ und } M_2=\varphi v_2 \quad \ldots \quad 9)$$

Der in beiden Fällen in den Ausdrücken 2) und 4) identische Maßfaktor φ fällt in den Ausdrücken 5) und 6) fort, so daß bei dieser Betrachtung die Werte von k_1 und k_2 die Bedeutung von Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten, die nun der experimentellen Beobachtung zugänglich erscheinen. Es ist aus vorstehendem ganz leicht ersichtlich, daß wir in dem Wert von K einen zahlenmäßigen Ausdruck der Affinität vor uns haben. Denn die Konstante des Massenwirkungsgesetzes drückt uns für eine ganz bestimmte Temperatur zahlenmäßig aus, bis zu welchem Grade sich zwei Stoffe vereinigen können. In diesem Sinne werden wir auch Dissoziationsvorgänge zu betrachten haben

$$C \rightleftarrows A+B \quad \ldots \ldots \quad 10)$$

Die Affinität der Dissoziationsprodukte A und B zueinander wird für eine bestimmte Temperatur ihren zahlenmäßigen Ausdruck erhalten durch die Konstante des Massenwirkungsgesetzes angewendet auf den Fall der Dissoziation. Wir erfahren aus der Konstante von K den Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung.

Bei der elektrolytischen Dissoziation der Säuren und Basen, deren Stärke durch die jeweilige Konzentration der $H^{\cdot}$ oder OH'-Ionen gegeben ist (s. S. 594), gibt uns die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und damit die Kenntnis des Wertes von K, ein Mittel in die Hand, den jeweiligen Dissoziationsgrad, d. h. die Konzentration der $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen zu ermitteln, wodurch K in diesem Falle sich die Bezeichnung Affinitätskonstante erworben hat (siehe weiter unten). Wenn wir oben sagten, daß in K des Massenwirkungsgesetzes ein zahlenmäßiger Ausdruck vorliegt für die Affinität A einer Vorganges, so dürfen wir natürlich immer noch nicht allgemein K direkt gleich A setzen. Die Relation zwischen diesen beiden Größen, sowie den Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante und implizite die Affinitätslehre lehrte erst die Anwendung der Thermodynamik kennen.

4. Anwendung der Thermodynamik auf das Affinitätsproblem. Den ersten Hinweis auf die Wichtigkeit der thermodynamischen Behandlung des Gleichgewichtes und der chemischen Reaktionen verdanken wir, abgesehen von einem unfruchtbar gebliebenen Versuch durch Schröder van der Kolk (Pogg. Ann. **122**, 439, 1864 und **131**, 277, 1867) und einem Hinweis von Clausius (ebenda **116**, 100), Horstmann (Ber. **2**, 137, 1867; **4**, 635, 1871). Aus der von diesem Autor zuerst auf Dissoziationserscheinungen angewendeten Methode haben dann spätere Autoren (Rathke, Nernst, Gibbs) das große Gebäude der zahlenmäßigen Behandlung des Affinitätsproblems vom Standpunkte der Thermodynamik erbaut.

Wenn sich ganz allgemein eine chemische Reaktion vollzieht, können bekanntermaßen dreierlei Energieänderungen vonstatten gehen: 1) wird eine gewisse Wärmemenge q aufgenommen (+) (endothermer Vorgang) oder entwickelt werden (—) (exothermer Vorgang; 2) kann eine äußere Arbeit geleistet (+A) (man denke z. B. an die Auflösung von Zink durch Schwefelsäure, wo sich Wasserstoff entwickelt und imstande wäre, den Kolben einer Maschine vorwärts zu schieben) oder beim entgegengesetzten Vorgang eine äußere Arbeit (— A) von der Reaktion verbraucht werden; 3) durch diese Wärme- bezw. Arbeitsänderungen wird nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, dem Satz der Erhaltung der Energie, (s. den Artikel „Energielehre“) eine der abgebraischen Summe von Wärme- und Arbeitsänderungen äquivalente Energie U an die Umgebung, bezw. an ein anderes System abgegeben (+ U) bezw. auch aufgenommen (— U). Diese Energieänderung bei Verlauf der betrachteten Reaktionen muß also nach dem ersten Hauptsatz gleich sein der Differenz von geleisteter Arbeit und aufgenommener Wärme, also

$$U=A-q \quad \ldots \ldots \quad 11)$$

Unter A verstehen wir nun denjenigen

Teil der mit der betrachteten Reaktion verbundenen Energieänderung, der unbeschränkt in jeder Beziehung frei verwandelbar ist. Helmholtz hat für A den Begriff der freien Energie eingeführt. Der Wert der „freien Energie“ z. B. zweier Stoffe ist es nun, der den Verlauf der Reaktion dieser beiden Stoffe bestimmt und wir haben also in A ein direktes Maß der Affinität. Kombinieren wir nun mit der obigen Beziehung des ersten Hauptsatzes den zweiten Hauptsatz (siehe die Artikel „Energielehre“ und „Thermochemie“.

$$dA = q\frac{dT}{T}, \quad \ldots\ldots \quad 12)$$

in dem dA die Vermehrung der freien Energie bedeutet, die zur Verfügung steht, wenn der gleiche Vorgang, der sich bei der Temperatur T in dem einen Sinne abspielt, bei der Temperatur T + dT wieder rückgängig gemacht wird (man muß sich hüten unter dA etwa die Aenderung der freien Energie bei einer Temperaturerhöhung des Systems um dT zu sehen). Durch Verknüpfung der beiden Hauptsätze erhalten wir nun die Beziehung

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \quad \ldots\ldots \quad 13)$$

Für Gasreaktionen oder Reaktionen in verdünnten Lösungen, für die ja allein sowohl das Massenwirkungsgesetz, als die erwähnte thermodynamische Behandlung streng theoretisch gültig sind, läßt sich mit Hilfe eines isothermen reversiblen Kreisprozesses zeigen, daß die Affinität A und die Gleichgewichtskonstante bei bestimmter absoluter Temperatur T durch die Beziehung

$$A = RT \ln K \quad \ldots\ldots \quad 14)$$

verknüpft sind, wo R die Gaskonstante (siehe den Artikel „Gase“) = 1,99 cal. bedeutet.

Betrachten wir die Wasserbildung aus den Elementen

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \quad \ldots\ldots \quad 15)$$

Denken wir uns in einem Raum (I) Wasserstoff der Konzentration C_H und Sauerstoff der Konzentration C_O. Nun bringen wir molekulare Mengen der beiden Gase in einen zweiten Raum (II), in dem die beiden Gase die geringere Konzentration c_H und c_O haben. Hierbei gewinnen wir, da durch Kompression vom Volumen v_1 auf das kleinere Volumen v_2 eines Moleküls eines Gases die Arbeit

$$A = RT \ln \frac{v_1}{v_2} \quad \ldots\ldots \quad 16)$$

geleistet wird, beim umgekehrten Vorgang dieselbe gewonnen wird, eine Arbeit:

$$2RT \ln \frac{C_H}{c_H} + RT \ln \frac{C_O}{c_O} \quad \ldots\ldots \quad 17)$$

In dem zweiten Raum vollzieht sich nun die Wasserbildung und es entsteht Wasserdampf der Konzentration c_W. Diesen Wasserdampf bringen wir wieder isotherm und reversibel in den ersten Raum von der höheren Konzentration C_W. Es wird hierzu eine Arbeit:

$$2RT \ln \frac{C_W}{c_W} \quad \ldots\ldots \quad 18)$$

aufgewendet werden müssen. Die bei dem Prozeß zu gewinnende Arbeit ist also gegeben durch:

$$A = 2RT \ln \frac{C_H}{c_H} + RT \ln \frac{C_O}{c_O} - 2RT \frac{C_W}{c_W} \quad \ldots \quad 19)$$

oder

$$A = RT \ln \frac{C^2_H . C_O}{C^2_W} + RT \ln \frac{c^2_W}{c^2_H . c_O} \quad \ldots \quad 20)$$

Die maximale Arbeit A muß nun aber unabhängig von der Natur des Reaktionsgemisches (Raum II) sein, das ja nur die Rolle eines Zwischenkörpers spielt, der während der Reaktion keine sichtbare Veränderung erfährt. Dies ist aber nur möglich, wenn bei konstanter Temperatur der Ausdruck $RT \ln \frac{c^2_W}{c^2_H . c_O}$ und damit $\frac{c^2_W}{c^2_H . c_O}$ konstant ist.

Dieser Ausdruck ist nichts anderes, als das Gesetz der Massenwirkung, Gleichung (8), angewendet auf die betrachtete Reaktion der Wasserbildung. Wählen wir in obiger Gleichung für A für die Anfangskonzentration C_H, C_O und $C_W = 1$, so wird die maximale Arbeit gleich

$$A = RT \ln \frac{c^2_W}{c^2_H . c_O} = RT \ln K \quad \ldots \quad 21)$$

Wir können also aus der Gleichgewichtskonstante eines chemischen Prozesses die maximale Arbeit des Vorganges bei der bestimmten Temperatur T berechnen.

Wenn wir für die Energieänderung

$$U = A - q \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

Q setzen, d. i. die Wärme verstehen, die bei der Temperatur T entwickelt wird, wenn der Vorgang ohne Leistung äußerer Arbeit

vonstatten geht, so erhält obige Beziehung 13) die Form

$$A-Q=T\frac{dA}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 22)$$

Da nun $A=RT \ln K$ ist, erhält man durch Differentiation

$$dA=R \ln K dT+RT d \ln K, \quad \ldots \quad 23)$$

in Gleichung 22) eingesetzt:

$$RT \ln K-Q=RT \ln K+RT^2\frac{d \ln K}{dT}$$

$$\text{oder } \frac{d \ln K}{dT}=-\frac{Q}{RT^2} \quad \ldots\ldots \quad 24)$$

Diese Formel hat folgende Bedeutung: Erwärmen wir ein chemisches System bei konstant gehaltenem Volumen, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach derjenigen Seite hin statt, nach der die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft. Aus der Verknüpfung des ersten und zweiten Hauptsatzes, Gleichung 13), ergibt sich, daß beim absoluten Nullpunkt T=0

$$A_o=U_o, \text{ also weiter } =Q_o \quad \ldots \quad 25)$$

wird, d. h. beim absoluten Nullpunkt ist die Aenderung der freien Energie gleich der Abnahme der Gesamtenergie und gleich der Wärmetönung Q_o, welche (da der Vorgang ohne äußere Arbeitsleistung erfolgt) der Verbrennungswärme beim absoluten Nullpunkt gleich ist. Die Wärmetönung bei der Temperatur T, Q erhalten wir nach einem bekannten Satz, aus Q_o und der Differenz der spezifischen Wärme der reagierenden Stoffe c_r, und der Reaktionsprodukte c_p, produzierter Stoffe.

Es ist:

$$Q=Q_o+T(c_r-c_p) \quad \ldots\ldots \quad 26)$$

Die Aenderung der spezifischen Wärme ist ausdrückbar durch:

$$c=a+bT, \quad \ldots\ldots\ldots \quad 27)$$

Für die reagierenden Stoffe gilt:

$$c_r=a_r+b_r T, \quad \ldots\ldots\ldots \quad 28)$$

für die erzeugten Stoffe:

$$c_p=a_p+b_p T, \quad \ldots\ldots\ldots \quad 29)$$

also

$$c_r-c_p=a_r-a_p+(b_r-b_p)T \quad \ldots \quad 30)$$

Bezeichnen wir der Kürze halber

$$a_r-a_p=\alpha,\ b_r-b_p=\beta, \quad \ldots \quad 31)$$

so ist:

$$Q=Q_o+\alpha T+\beta T^2 \quad \ldots\ldots \quad 32)$$

Für eine bestimmte Temperatur T ist:

$$d \ln K=-Q\frac{dT}{RT^2} \quad \ldots\ldots \quad 33)$$

und wenn wir Q durch Q_o ausdrücken:

$$d \ln K=-\frac{Q_o dT}{RT^2}-\alpha\frac{dT}{RT}-\beta\frac{dT}{R} \quad \ldots \quad 34)$$

Durch Integration folgt:

$$\ln K=\frac{Q_o}{RT}-\frac{\alpha}{R}\ln T-\frac{\beta}{R}T+C^{1)} \quad . \quad 35)$$

Multiplizieren wir mit RT, so wird, weil $A_T=RT \ln K$ ist:

$$A_T=Q_o-\alpha T \ln T-\beta T^2+RCT. \quad \ldots \quad 36)$$

Diese Formel würde gelten, wenn alle reagierenden und erzeugten Gase unter dem Druck einer Atmosphäre stehen würden. Würden ganz allgemein von den reagierenden Gasen A und B n Mole unter dem Druck p_A, m Mol unter dem Druck p_B stehen, so würde sich die bei dem Vorgang zu gewinnende Energie um jene Arbeit vermehren, welche der Ausdehnung der n Mole des Stoffes A und der m Mole des Stoffes B entspricht, also um:

$$nRT \ln p_A+mRT \ln p_B$$

Für die unter dem Drucke p_C und p_D stehenden erzeugten r und s Mole der Stoffe C und D würde sich die freie Energie um den zur Kompression auf 1 Atmophäre Druck nötigen Betrag verringern, also um:

$$rRT \ln p_C+sRT \ln p_D,$$

so daß in allgemeiner Form die Gleichung der freien Reaktionsenergie lauten wird:

$$A_T=Q_o-\alpha T \ln T-\beta T^2+RCT$$

$$+RT \ln\frac{p^n{}_A\, p^m{}_B}{p^r{}_C\, p^s{}_D} \quad \ldots\ldots \quad 37)$$

In dieser Gleichung liegt uns ein allgemeiner Ausdruck für die Affinität eines chemischen Vorganges vor. Kennen wir die Gleichgewichtskonstante oder die freie Bildungsenergie bei einer bestimmten Temperatur, so läßt sich unter der Berücksichtigung, daß im Gleichgewicht die freie Energie gleich Null wird, die einzige unbekannte Größe, die Integrationskonstante C ermitteln, unter deren Kenntnis wir nun für alle Temperaturen und Bedingungen die Affinität A_T berechnen können. Bemerkt soll werden, daß neuerdings durch das Nernstsche Wärmetheorem (Journ. de chim. et phys. 8, p. 228, 1910) verlangt wird, daß bei Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen die Gleichheit von freier Energie A und Wärmetönung Q nicht erst am absoluten Nullpunkt, sondern bereits in dessen unmittelbarer Nähe erfüllt ist, so daß

$$\lim_{(T=o)}\frac{dA}{dT}=\lim_{(T=o)}\frac{dQ}{dT} \quad \ldots\ldots \quad 38)$$

1) C ist die Integrationskonstante.

ist. Durch diese Ansätze erfahren obige mathematische Ausführungen für die erwähnten Reaktionen entsprechende Aenderungen. Nachdem wir nun das Prinzip der Affinitätsbestimmung eines chemischen Vorganges festgelegt haben, reduziert sich diese Aufgabe darauf, die Gleichgewichtskonstante bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln.

5. Berthelots Irrtum. Berthelot hatte als einer der ersten neben Thomson (1868) die Bedeutung der Wärmetönungen der chemischen Reaktionen für das Affinitätsproblem erkannt und 1875 (Ann. chim. phys. (5), 4, 52) den „dritten Satz der Thermochemie" ausgesprochen, daß jede chemische Aenderung, die ohne Mitwirkung einer äußeren Energie verläuft, zur Bildung eines Körpers oder eines Systems von Körpern strebt, welche die meiste Wärme entwickeln. War die Betonung der Bedeutung der Wärmetönung für das Affinitätsproblem von besonderer Bedeutung, so zeitigte der in obiger Fassung unrichtige Satz den längere Zeit gemachten Fehler, daß die Affinität A eines Vorganges mit der Bildungswärme q verwechselt wurde, indem man die beiden Größen einander gleich setzte. Aus dem vorhergehenden Abschnitt ist es ohne weiters klar, daß es sich hier um einen prinzipiellen Fehler handelte, der insofern entschuldbar war, als ja in vielen Fällen die Bildungswärme und die freie Bildungsenergie dem Werte nach nicht wesentlich verschieden sein können:

So ist z. B. bei Zimmertemperatur (290° absolut):

für $2H_2O$ die freie Bildungsenergie A = 108 000, die Verbrennungswärme 115000 cal.;

für $2CO_2$ die freie Bildungsenergie A = 133000, die Verbrennungswärme 136000 cal.[1])

Wenn man daher A in vielen Fällen gleich q setzt, so bedeutet dies nur eine rohe Annäherung, indem A sowohl größer als kleiner sein kann als die Verbrennungswärme.

6. Untersuchungsmethoden der chemischen Verwandtschaftslehre im allgemeinen. In Einbeziehung des früher Gesagten läßt sich die Gleichgewichtskonstante bestimmen:

a) durch Messung der Wärmetönung Q_o ohne Leistung äußerer Arbeit nach Gleichung 37);

b) durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der beiden zum Gleichgewicht führenden Reaktionen k_1 und k_2 nach Gleichung 6).

Voraussetzung ist hierbei, daß keine einseitige Beeinflussung der einen oder anderen etwa durch Katalysatoren (s. den Artikel „Katalyse") erfolgt, sondern, wenn eine katalytische Wirkung erfolgt, beide zum Gleichgewicht führenden Reaktionen eine proportionale Beeinflussung erfahren.

c) durch Bestimmung der einzelnen Stoffgattungen wie sie dem Gleichgewichtszustande entsprechen.

Bei der Bestimmung solcher Konstanten kommt es darauf ab, daß man in einem gegebenen Augenblick die Mengen der verschiedenen Stoffe bestimmt, die sich während der Reaktion in einem bestimmten Zeitpunkt, oder nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes gebildet haben. Die chemische, analytische Bestimmung der Stoffgattungen ist einfach, wenn es sich um die Messung eines einzelnen Stoffes, in einer einzigen Phase handelt. Sind mehrere Stoffe vorhanden, so erfordert die analytische Trennung der einzelnen, am Gleichgewichte beteiligten Stoffe einen größeren Zeitaufwand. Eine solche ist nur dann ohne weiteres zulässig, wenn einmal die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion im Verhältnis zu der Zeit, in der die analytische Operation ausgeführt wird, zu vernachlässigen ist, zum zweiten wenn durch die analytische Operation eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes nicht bewirkt wird. So kann man z. B. nicht die Menge der Silberionen in einer Lösung von Silberacetat durch Fällung mit Chlorionen ermitteln, da ja infolge Gleichgewichtsverschiebung (s. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht") nicht nur die ursprünglich vorhandenen Silberionen, sondern das gesamte Silber ausgefällt wird. Hingegen läßt sich auf diesem Wege die Konzentration der Chlorionen feststellen, die durch Hydrolyse der Monochloressigsäure entstanden sind, indem die Zeit, in der sich nennenswerte, praktisch nachweisbare Mengen von Chlorionen abspalten, sehr klein ist im Verhältnis zur Zeit, die zur Analyse nötig ist.

In anderen Fällen mindert man die Reaktionsgeschwindigkeit durch rasch erfolgende Temperaturerniedrigung herab und fixiert so den Reaktionszustand zu einer bestimmten Zeit, bezw. den Gleichgewichtszustand, der einer höheren Temperatur entspricht.

Reaktionen, die z. B. durch Wasserstoffionen oder Hydroxyl-Ionen erst katalytisch soweit beschleunigt werden, daß sie meßbare Werte annehmen, kann man durch Neutralisation in jedem beliebigen Zeitpunkt zum Stillstand bringen.

Oft kann man durch passende Wahl der Versuchsbedingungen sich die Kenntnis der Mengen der vorhandenen Stoffe bis auf einen verschaffen. Bestimmt man dann

---

[1]) Nernst, Phys.-chem. Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in Gasmotoren. Berlin 1905, S. 8.

die Gesamtmenge, so ergibt sich die gesuchte Größe als Unterschied. In vielen Fällen bedient man sich der sogenannten „physikalischen Methoden“ zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes bezw. zur Feststellung des Gleichgewichtszustandes. Die physikalischen Methoden beruhen darauf, daß man irgendeine Eigenschaft, wie Volumen, Wärmeinhalt, optisches Brechungsvermögen, elektrische Leitfähigkeit, Farbintensität u. a. m. an dem vorliegenden Reaktionsgemisch mißt, welche sich gleichzeitig mit der Menge des zu bestimmenden Stoffes ändert. Kennt man den Zusammenhang zwischen dem Betrage dieser Eigenschaft und der Menge, so kann man von dem einen auf die andere schließen.

Bezeichnen wir mit x den Grad der Umsetzung, mit ΔR die Aenderung der Eigenschaft des Reaktionsgemisches vom Anfangszustande bis zum Zeitpunkt, bei dem die umgesetzte Menge dem Betrag x entspricht, und mit R_0 die Aenderung für den Fall vollständiger Umsetzung, so läßt sich x nach

$$x = \frac{\Delta R}{R_0} \quad \ldots\ldots \quad 39)$$

berechnen.

Im Falle störender Nebenreaktionen, ist der diesen entsprechende Betrag der Eigenschaftsänderungen q von ΔR abzuziehen und geht x über in

$$x = \frac{\Delta R - q}{R_0} \quad \ldots\ldots \quad 40)$$

Daß es für diese Fälle am günstigsten ist eine Eigenschaft ausfindig zu machen, welche dem zu messenden Stoffe allein zukommt und deren Betrag seiner Menge oder Konzentration proportional ist, ist einleuchtend. Handelt es sich um die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes von Ionen, so kommen vornehmlich (außer den oben genannten) zwei Methoden in Betracht:

a) Die Messung einer Konzentrationskette:

	Lösung von	Lösung von	
Metall	unbekannter	bekannter	Metall.
	Ionenkonz.	Ionenkonz.	
	x	c	

Aus der gemessenen elektromotorischen Kraft der Kette π

$$\pi = \frac{0{\cdot}000198}{n} T \log \frac{c}{x}$$

(n = Wertigkeit der betreffenden Ionengattung, T = absolute Temperatur) läßt sich dann x ermitteln (s. die Artikel „Potential, Elektrochemisches Potential“ und „Galvanische Ketten“).

b) Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit. Aus der beobachteten elektrolytischen Leitfähigkeit läßt sich ein Schluß auf die Konzentration vorhandener Ionen ziehen. Im besonderen Falle, wenn es sich um die Bestimmung des Dissoziationsgrades eines Elektrolyten handelt, liegt der Fall sehr einfach.

7. **Dissoziationskonstante** (vgl. auch den Artikel „Dissoziation, Elektrolytische Dissoziation“). Auf den Dissoziationsvorgang eines Elektrolyten können wir, wie bereits oben Seite 590 erwähnt, das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 8) anwenden.

Betrachten wir z. B. die Dissoziation einer Säure in der wässerigen Lösung, so vollzieht sich die umkehrbare Reaktion Säure $\rightleftarrows$ Anion + H·, auf die wir die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes anwenden können. Da ein Mol Salz betrachtet wird, das bei bestimmter Konzentration, d. h. bei bestimmtem Volumen v, den Dissoziationsgrad α besitzt, gilt die Beziehung, da Anion und Kation in äquivalenter Menge entstehen

$$\frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{1-\alpha}{v}} = K = \frac{(1-\alpha)v}{\alpha^2} \quad \ldots \quad 41)$$

Bei schwach dissoziierten Elektrolyten, das sind Säuren und Basen, deren Dissoziationsgrad bei mittlerer Konzentration nicht allzu groß ist, gilt diese Beziehung in weitem Maße. Bei stark dissoziierten Elektrolyten, den sogenannten starken Säuren und Basen und Neutralsalzen erhält man bessere konstante Werte für K, wenn man obigen Ausdruck ersetzt durch

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha\sqrt{v}} = K \quad \ldots \quad 42)$$

(Rudolphi, Ztschr. phys. Ch. **17**, 385, 1895) oder durch

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v} = K \quad \ldots\ldots \quad 43)$$

(vant' Hoff, Ztschr. phys. Ch. **18**, 300, 1895). Um in diesen Beziehungen den Dissoziationsgrad α experimentell ermitteln zu können, haben wir zwei Methoden: die osmotische Methode und die der elektrischen Leitfähigkeit.

1) Bedeuten P_0 den osmotischen Druck (über dessen Messung s. den Artikel „Osmotische Theorie“), wie er sich aus den Gasgesetzen ohne Berücksichtigung der Dissoziation berechnet, und P den wirklich beobachteten, n die Zahl der Spaltstücke, Ionen, in die das in Lösung befindliche Mol des Elektrolyten zerfällt, so ist der Dissoziationsgrad gegeben durch

$$\alpha = \frac{P - P_0}{(n-1)P_0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 44)$$

Statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke kann natürlich auch das der denselben proportionalen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungserniedrigungen gesetzt werden.

2) ergibt sich der Dissoziationsgrad aus dem Verhältnis des molekularen Leitvermögens bei der betreffenden Verdünnung M_v zu dem bei unendlicher Verdünnung M_∞

$$\alpha = \frac{M_v}{M_\infty} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 45)$$

Durch Einsetzen der so erhaltenen experimentellen Daten von α in die angegebenen Beziehungen 41), bezw. 42) oder 43) für K läßt sich dieser konstante Wert, die Dissoziationskonstante für sämtliche oben erwähnte Gattungen von Elektrolyten ermitteln. Es ist einleuchtend, daß wir in K den zahlenmäßigen Ausdruck vor uns haben für den Dissoziationsgrad bei bestimmtem Volumen und bestimmter Temperatur. Je größer K, desto größer wird ceteris paribus der Dissoziationsgrad, die Konzentration der einzelnen Ionengattungen sein. Da nun die Wirksamkeit der Säuren einerseits durch die jeweilige Konzentration der $H^\cdot$-Ionen, die der Basen durch die Konzentration der OH'-Ionen bedingt ist, so werden wir es mit starken Säuren und Basen zu tun haben, wenn die Konzentration der $H^\cdot$- bezw. OH'-Ionen groß ist, und umgekehrt. In diesem Sinne hat K, die Dissoziationskonstante, die Bedeutung der Affinitätskonstante der Säuren und Basen erlangt. Es ist das Verdienst von Ostwald auf diese Tatsachen hingewiesen zu haben und ein ausgedehntes Zahlenmaterial für die Affinitätskonstante von Säuren und Basen herbeigeschafft zu haben. Besonders interessant ist die hierbei zutage geförderte Erscheinung, daß die Affinitätsgrößen organischer Säuren und Basen in ausgesprochener Weise mit der Konstitution des Radikals variieren. Es lassen sich die Radikale scharf in negativierende und positivierende scheiden, je nachdem sie die Aufnahme einer negativen (An-) Ionenladung begünstigen (Säuren), also einer positiven (Kat-) Ionenladung erschweren, oder umgekehrt.

Negativierend wirkt die Substitution von: aromatischen Radikalen (z. B. C_6H_5), Hydroxyl, Schwefel, Halogenen, Karboxyl, Nitril, Cyan; positivierend wirken: Fettradikale (z. B. CH_3), Wasserstoffaddition und insbesondere die Amidogruppe. Dies zeigt z. B. folgende Reihe von Säuren mit ihren Affinitätskonstanten K:

	100 K
Essigsäure CH_3COOH	0,00180
α-Toluylsäure $CH_2(C_6H_5)COOH$	0,00556
Glykolsäure $CH_2(OH)COOH$.	0,0152
Thiacetsäure CH_3COSH . . .	0,0469
Chloressigsäure $CH_2ClCOOH$.	0,155
Trichloressigsäure CCl_3COOH .	1,21
Malonsäure $CH_2COOH.COOH$	0,158
Cyanessigsäure $CH_2(CN)COOH$	0,370
Propionsäure $CH_2(CH_3)COOH$	0,00134

und von Basen:

	100 K
Ammoniak NH_4OH	0,0023
Methylamin $NH_3(CH_3)OH$ . .	0,050
Benzylamin $NH_3(CH_2C'H_5)OH$	0,0024
Anilin $NH_3(C_6H_5)OH$	0,000000011

Von erheblichem Einfluß auf die Wirkung des Substituenten ist seine räumliche Entfernung von der Stelle der Molekel, an welcher die Dissoziation, also die Aufnahme der Ionenladung, erfolgt; je näher an dieser die Substitution, um so wirksamer ist sie; so ist 100 K bei o-Nitrobenzoesäure 0,616 > als bei m-Nitrobenzoesäure 0,0345.

8. **Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren oder einer Säure zwischen zwei Basen.** Ein weiteres Hilfsmittel zur Bestimmung der Affinität einer Säure oder einer Base hat man dadurch in der Hand, daß man zwei Säuren, von denen z. B. die Stärke der einen bekannt ist, um eine starke Base, bezw. zwei Basen, von denen die Stärke der einen bekannt ist, um eine starke Säure konkurrieren läßt. Die rechnerische Behandlung eines solchen Falles möge zur Veranschaulichung dieser Methode dienen.

Es mögen zwei schwache Säuren SH und S_1H um eine starke Basis z. B. NaOH konkurrieren und zwar sei in dem Volumen V je ein Mol der drei Elektrolyte vorhanden. Ist nun die Menge des nicht dissoziierten Teiles von SH = x, so ist die von S_1H = 1—x; von der ersten Säure ist also die Menge 1—x von der Basis mit Beschlag belegt worden und zwar in zweierlei Weise, indem teils das negative Radikal als freies Ion die äquivalente Menge des positiven Radikals der Basis elektrisch neutralisiert, teils auch beide Radikale zum elektrisch neutralen Molekül SNa zusammengetreten sind. Ist α_1 der Dissoziationsgrad des Salzes SNa, so ist der auf erstere Weise von der Basis mit Beschlag belegte Bruchteil $\alpha_1(1-x)$, der zweite $(1-\alpha_1)(1-x)$. Von der zweiten Säure hat dann die Basis die Menge x mit Beschlag belegt und zwar die Menge $\alpha_2 x$ in Gestalt negativer Ionen S'_1, während die Menge $(1-\alpha_2)x$ zur Bildung elektrisch neutraler Moleküle von der Zusammensetzung S_1Na verwendet wurde, wo α_2 den Dissoziationsgrad des Salzes S_1Na bedeutet. Außerdem wird noch ein Bruchteil der beiden Säuren elektrolytisch dissoziiert sein und zwar betrage die Menge der freien H-Ionen γ, welche Größe wie vorausgesetzt bei schwachen Säuren, deren Dissoziation durch Gegenwart von Neutralsalz auch noch sehr stark zurückgedrängt wird (s. den Artikel „Dissoziation, elektrolytische Dissoziation"), im Vergleich zu x und (1—x) verschwindend klein ist. Wir haben also das oben definierte Massenwirkungsgesetz in der Formulierung für die elektrolytrische Dissoziation auf folgende Dissoziationen anzuwenden.

$$NaS = Na^{\cdot} + S' \quad \ldots\ldots 46)$$
$$NaS_1 = Na^{\cdot} + S'_1 \quad \ldots\ldots 47)$$
$$HS = H^{\cdot} + S' \quad \ldots\ldots 48)$$
$$HS_1 = H + S'_1 \quad \ldots\ldots 49)$$

Da in den meisten Fällen binäre, aus einwertigen Ionen gebildete Salze gleich stark dissoziiert sind, können wir für die beiden ersten Gleichgewichte 46) und 47) die Gleichgewichtskonstante K gleich setzen und zeigen, daß ceteris paribus die Dissoziationsgrade α_1 und α_2 gleich sind. Bedeute K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten der beiden Säuren, so liefert die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionen 43) und 49) die Beziehungen

$$K_1 x = \frac{\gamma \cdot \alpha_1 (1-x)}{V} \quad \ldots\ldots 50)$$

und

$$K_2 (1-x) = \frac{\gamma \alpha_2 x}{V} \quad \ldots\ldots 51)$$

woraus durch Division und infolge der oben erwähnten Gleichheit von α_1 und α_2

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-x)^2}{x^2} \quad \ldots\ldots 52)$$

sich ergibt.

$\frac{(1-x)}{x}$ nennt man das Teilungsverhältnis der beiden Säuren. Es ist, wie man sieht, von der Natur der einsäurigen Base unabhängig. Ist $(1-x) > x$, so bedeutet dies, daß von der Säure SH ein größerer Bruchteil durch die Base beansprucht wurde, als von der Säure S_1H, d. h. die erste hat zur Basis eine größere Affinität, sie ist die stärkere. Bezeichnet man mit α_3 und α_4 die Dissoziationsgrade der beiden Säuren, so läßt sich zeigen, daß

$$\frac{1-x}{x} = \frac{\alpha_3}{\alpha_4} \quad \ldots\ldots 54)$$

ist, d. h. das Teilungsverhältnis ist gleich dem Verhältnis der Dissoziationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung. Denselben methodischen Weg können wir für die Betrachtung der Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen einschlagen.

Thomson hat bereits 1854, also früher als der Vorgang der Neutralisation im Lichte der elekrtolytischen Dissoziationstheorie geklärt war, das Teilungsverhältnis zweier Säuren auf Grund der Messung von Wärmetönungen bestimmt. Ist die Wärmetönung der vollständigen Neutralisation eines Aequivalents der ersten Säure SH für sich allein durch ein Aequivalent der Base, a, die der zweiten S_1H für sich allein, b, so wird man, falls a und b verschieden sind (was der Fall ist bei verschieden starken Säuren, s. den Artikel „Thermochemie"), bei konkurrierender Neutralisation je eines Aequivalents der beiden Säuren, in Summe also zweier Aequivalente durch nur ein Aequivalent Base, einen Mittelwert der Wärmetönung c erhalten. Dieser wird je nach dem Wert der größeren Beanspruchung durch die Säure SH vom Betrage x näher an a oder bei großer Beanspruchung durch Säure S_1H vom Betrage (1—x) näher an b liegen.

Es wird also

$$1-x = \frac{c-b}{a-b} \quad \ldots\ldots 55)$$

$$x = \frac{a-c}{a-b} \quad \ldots\ldots 56)$$

sein, der Teilungskoeffizient also:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{c-b}{a-c} \quad \ldots\ldots 57)$$

Anstatt der Wärmetönungen kann man, wie Ostwald[1]) zeigte, mit gleichem oder besserem Erfolge sich auch der Aenderungen des Volums oder des spezifischen Brechungsvermögens der Lösungen bei der Neutralisation behufs Bestimmung des Teilungsverhältnisses bedienen, und man gelangt durch die entsprechende Betrachtungsweise auch hier zu genau den gleichen Formeln. Besonders die Bestimmung der Volumänderungen vereinigt mit der Leichtigkeit eine große Sicherheit der Ausführung. In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl nach letzterer Methode ausgeführten Bestimmungen mitgeteilt:

	1—x beob.	1—x ber.
Salpetersäure: Dichloressigsäure	0,76	0,69
Chlorwasserstoffsäure: Dichloressigsäure	0,74	0,69
Trichloressigsäure: Dichloressigsäure	0,71	0,69
Dichloressigsäure: Milchsäure	0,91	0,95
Trichloressigsäure: Monochloressigsäure	0,92	0,91
Trichloressigsäure: Ameisensäure	0,97	0,97
Ameisensäure: Milchsäure	0,54	0,56
Ameisensäure: Essigsäure	0,76	0,75
„ Buttersäure	0,80	0,79
„ Isobuttersäure	0,79	0,79
„ Propionbsäure	0,81	0,80
„ Glycolsäure	0,44(?)	0,53
Essigsäure: Buttersäure	0,53	0,54
„ Isobuttersäure	0,53	0,54

Bei der Konkurrenz zweier schwacher Säuren und bei Verdünnungen, bei denen man die Neutralsalze der Säuren als vollständig dissoziiert ansehen kann, verläuft die Reaktion:

[1]) Ostwald, Journ. pr. Chem. [2] 18, 328 1878.

$$SH + S'_1 + Na^{\cdot} \rightleftarrows S_1H + S' + Na^{\cdot} \quad . \ 58)$$

oder einfach

$$SH + S'_1 \rightleftarrows S_1H + S \quad . \ . \ . \ . \ 59)$$

Dann verlangt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{SH . S'_1}{S . S_1H} = \text{konstant}, \ . \ . \ . \ . \ . \ 60)$$

welche Gleichung Lellmann und Schliemann (Lieb. Ann. 270, 208, 1892) bestätigt fanden, die zur Analyse des Gleichgewichtes die Messung chemischer Lichtabsorption verwandten. Ganz analog studierte Jellet[1]) die Verteilung zweier Alkaloide zwischen Salzsäure, indem er die am Gleichgewicht beteiligten Stoffmengen durch Messung der spezifischen Drehung bestimmte.

Literatur. ***W. Ostwald***, *Verwandtschaftslehre. 1. Teil, 2. Aufl., Leipzig 1896—1902, S. 1—196.* — ***Derselbe***, *Grundriß der allgemeinen Chemie. 3. Aufl., Leipzig 1899, 11. Buch, S. 502—535.* — ***W. Nernst***, *Theoretische Chemie. 3. Aufl., Stuttgart 1900, S. 464—486, Chem. Gleichgewicht in Salzlösungen.* — ***R. Kremann***, *Anwendung phys.-chem. Theorien auf technische Prozesse u. Fabrikationsmethoden. Wohlgemuth's Monographien chem. techn. Fabrikationsmethoden, Halle 1911, 1. Kap. Die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie, S. 1—30.* — ***J. Sigrist***, *Chem. Affinität und Energieprinzip. Ahrens' Samml. chem.-techn. Vorträge, Bd. VII, Stuttgart 1902, S. 137 - 158.* — *Vergleiche ferner* ***H. Lundén***, *Affinitätsmessungen schwacher Säuren und Basen. Ebenda Bd. 14, 1—110.* — ***R. Abegg***, *Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Ebenda Bd. VIII, S. 147—256.* — ***H. Herz***, *Chemische Verwandtschaftslehre. Ebenda Bd. VIII, S. 349 bis 408.*

R. Kremann.

Chemische Vorgänge.

1. Aggregatzustandsänderungen. 2. Feuchtwerden. Zerfließen. Rauchen an der Luft. Verwittern. 3. Keimwirkungen. 4. Addition. Anlagerung. Bindungswechsel. 5. Umlagerung. Substitution. Verdrängung. 6. Dissoziation. 7. Assoziation. 8. Spaltungen. Hydrolyse. Verseifung. 9. Polymerisation. Kondensation. 10. Neutralisation. 11. Oxydation. 12. Reduktion. 13. Gekoppelte Vorgänge. Katalyse. 14. Isotherme und adiabatische Vorgänge. 15. Reaktionen. Verlauf von Reaktionen.

1. Aggregatzustandsänderungen. Die Uebergänge eines Aggregatzustandes in einen anderen sind Vorgänge von besonderem Interesse, weil hierdurch nicht nur die äußere Form, sondern auch der Energieinhalt des die Aenderung erleidenden Stoffes modifiziert wird. Den wechselweisen Uebergang von fest in flüssig bezeichnet man als Schmelzen und Gefrieren. Bezüglich der Temperatur sind beide Vorgänge identisch. Da beim Schmelzen die Materie in einen leichter beweglichen Zustand übergeht, in dem die Moleküle reicher an kinetischer Energie sind, so findet man, daß beim Schmelzpunkt die zur Durchführung des Schmelzprozesses zugeführte Wärme teilweise nicht der Temperaturerhöhung dient, sondern als kinetische Energie aufgenommen wird. Es verschwindet daher ein bestimmter Wärmebetrag, den man als die latente Schmelzwärme bezeichnet. Umgekehrt wird beim Gefrieren der Ueberschuß an kinetischer Energie, den die nunmehr in einen weniger beweglichen Zustand übergehenden Moleküle verlieren, in der Form von Wärme in Freiheit gesetzt, so daß beim Gefrierpunkte die latente Wärme wieder erscheint und zur Temperaturerhöhung des gefrierenden Körpers führt.

Den Uebergang von fest in gasförmig ohne Berührung des flüssigen Aggregatzustandes nennt man Sublimation. Die Fähigkeit zur Sublimation findet sich bei vielen festen Substanzen. Im entsprechenden Sinne wie von einer latenten Schmelzwärme spricht man hier von einer latentwerdenden Sublimationswärme, die den gegenüber den festen Molekülen höheren Betrag der gasförmigen Moleküle an kinetischer Energie zu bestreiten hat.

Den wechselweisen Uebergang von flüssig in gasförmig bezeichnet man als Verdampfung und Kondensation. Auch hier besteht eine latente Verdampfungswärme und eine freiwerdende Kondensationswärme, die aus dem höheren Betrag der gasförmigen Moleküle an kinetischer Energie gegenüber dem des flüssigen Aggregatzustandes resultiert. Verdampfung findet bei jeder Temperatur statt, und zwar ist der Dampfdruck in seiner Größe außer von der Natur des Stoffes hauptsächlich von der Temperatur abhängig. Ist der Dampfdruck dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck gleich, an der Luft also rund eine Atmosphäre, so nennt man den Verdampfungsprozeß Sieden, das äußerlich durch die Blasenbildung ausgezeichnet ist und dadurch, daß die Verdampfung von allen Teilen der Flüssigkeit ausgeht. Unterhalb des Siedepunktes findet die Verdampfung nur von der Oberfläche der Flüssigkeit aus statt; der Dampfdruck ist in diesem Falle kleiner als der auf der Flüssigkeit lastende und wird als der Partialdruck des Dampfes bezeichnet. Wie die Verdampfung durch Temperaturerhöhung unterstützt wird, so erreicht man die Kondensation durch Abkühlung.

Der Uebergang von dem festen Aggregatzustand in den flüssigen ist nicht immer scharf ausgeprägt. Man beobachtet häufig, daß dem Schmelzen fester Körper ein Zu-

[1]) Trans. of Irish Acad. 25, 371, 1875.

sammensinken oder Sintern vorausgeht, das erst bei weiterer Temperaturerhöhung zu dem Zustand eines klaren Flüssigwerdens führt. Der Sinterungspunkt läßt sich oft schärfer beobachten, als der Schmelzpunkt und kann dadurch zu wichtigen Feststellungen dienen.

Manche Körper sind bei gewöhnlicher Temperatur in einem Grenzzustand zwischen fest und flüssig, den man als wachsartig bezeichnet. Es gelingt häufig durch stärkere Abkühlung den definierten festen Zustand herzustellen, durch Temperaturerhöhung eine klare Schmelze zu erreichen (s. die Artikel „Aggregatzustände", „Feste Körper", „Flüssigkeiten", „Gase", „Lösungen").

2. Feuchtwerden, Zerfließen, Rauchen an der Luft. Verwittern. Substanzen, welche die Eigenschaft haben, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, nennt man hygroskopisch. Diese Eigenschaft geht bei manchen Substanzen, wie z. B. dem Chlorcalcium, soweit, daß sie an der Luft zerfließen und in den flüssigen Aggregatzustand übergehen. Es finden dabei meistens Hydratbildungen statt, so daß die Hygroskopizität als eine Folge chemischer Affinität zwischen Wasser und der betreffenden Substanz anzusprechen ist.

Ebenso ist auf den Einfluß des Wassers die Erscheinung zurückzuführen, daß manche Substanzen an der Luft Nebel bilden, rauchen. Auch hier ist eine chemische Verwandtschaft zum Wasser meist die Ursache. So zieht z. B. die gasförmige Salzsäure mit großer Begierde die Luftfeuchtigkeit an sich, wobei wahrscheinlich durch den Auflösungsprozeß eine genügende Abkühlung stattfindet, um den Wasserdampf in feinen Tröpfchen als Nebel sichtbar zu machen. Alle bei Zimmertemperatur gasförmig flüchtigen Substanzen, die stark hygroskopisch sind und mit negativer Wärmetönung sich in Wasser lösen, können die Erscheinung des Rauchens zeigen. Statt des Wassers kann auch ein anderer chemischer Komponent die Erscheinung des Rauchens veranlassen. Wenn Ammoniakgas mit gasförmiger Salzsäure zusammentritt, so findet die Bildung von festem Salmiak statt, der sich in Form eines Nebels oder Rauches in der Atmosphäre verteilt.

Auch die der Flüssigkeitsaufnahme entgegengesetzte Erscheinung, daß wasserhaltige Substanzen einen Teil ihres Wassergehaltes an die Luft abgeben, ist sehr verbreitet. Man findet sie bei wasserhaltigen Kristallen. Da bei solchen das Kristallwasser eine chemische und physikalische Funktion in dem Sinne ausübt, daß die Fähigkeit in einer bestimmten Form zu kristallisieren oder überhaupt zu kristallisieren an die Mitwirkung einer stöchiometrisch bestimmten Wassermenge gebunden ist, so ist dieser Wasserverlust häufig mit dem Verlust der Kristalleigenschaften und sogar der Kristallform verknüpft. Im ersteren Falle bleibt die äußere Form des Kristalles mehr oder weniger gewahrt, aber die eigentlichen Kristalleigenschaften, wie Durchsichtigkeit, verschiedenes Verhalten in der Richtung der verschiedenen Kristallachsen, geht verloren. Der Kristall wird trübe und undurchsichtig. Man nennt diesen Vorgang verwittern. Der Verwitterungsprozeß ist geologisch und mineralogisch von Bedeutung und erklärt das Vorkommen von Mineralien, die teils als Hydrate, teils wasserfrei, trotz sonst gleichem chemischem Aufbau, an verschiedenene Stellen der Erdoberfläche lokalisiert sind.

Im zweiten Falle kann es sein, daß die wasserärmere Verbindung eine andere Kristallform besitzt, als die wasserreichere, so daß der Vorgang der Wasserabgabe mit einer allmählichen Aenderung der Kristallform einhergeht.

3. Keimwirkungen. Man beobachtet oft, daß chemische Systeme im gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustand sich unter Bedingungen befinden, die eine teilweise Kondensation oder Kristallisation hervorrufen sollten, ohne daß diese jedoch eintreten. Solche Systeme sind dann in einem labilen Gleichgewicht, dessen Störung zum stabilen Gleichgewicht führt. Derartige Störungen können durch „Keime" hervorgerufen werden. Kühlt man z. B. eine wasserhaltige Atmosphäre, die vollständig staubfrei ist, unter den Kondensationspunkt, der dem Partialdruck des in ihr enthaltenen Wassers entspricht, ab, so tritt keine Nebelbildung ein, während Staubpartikelchen als Keime wirken, auf denen sich die Kondensation abspielt, so daß sie die Träger von Wassertröpfchen werden. In ähnlicher Weise können auch elektrische Ladungen als Keime der Nebelbildung in feuchten, unterkühlten Atmosphären dienen. Auf dieser Tatsache beruht die Möglichkeit, durch Zählung der gebildeten Wassertröpfchen die Zahl der Elektronen in einem bestimmten Gasvolumen zu ermitteln, eine Methode, die für das Studium der Kathodenstrahlen und Elektronenphänomene von Bedeutung geworden ist.

Im flüssigen Aggregatzustand sind es die Schmelzen fester Substanzen, welche im reinen Zustande oft sehr hartnäckig unterkühlt bleiben, und, trotz Herstellung der Erstarrungstemperatur, nicht in den festen Zustand übergehen. Ferner gehören übersättigte Lösungen kristallisationsfähiger Körper in einem Lösungsmittel hierher. Auch diese zeigen oft den Zustand der Uebersättigung. In beiden Fällen kann man durch Einimpfen eines Kristallsplitterchens den labilen oder metastabilen Gleichgewichtszustand stören. Im ersteren Falle beginnt

ein sofortiges Erstarren der ganzen Schmelze, in letzterem eine Kristallisation bis zu derjenigen Konzentration des gelösten Körpers, die dem Sättigungsgrad unter den obwaltenden Bedingungen entspricht. In diesen beiden Fällen wirken also die Kristallsplitterchen als Keime der Kristallisation.

4. Addition, Anlagerung, Bindungswechsel. Die einfachste Reaktionsform, welche zu Verbindungen führt, ist die direkte Anlagerung oder Addition von einzelnen Atomen oder Atomgruppen. Bei Elementen findet man oft eine scheinbare Anlagerung wie z. B. bei der Bildung von Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor. Da man jedoch diese Elemente als aus Molekülen bestehend auffaßt, so muß hier der Anlagerung von Wasserstoff an Chlor eine Spaltung der Moleküle in die Atome vorausgehen, so daß ein solcher Prozeß als eine Vereinigung von Dissoziation und nachfolgender Addition aufzufassen ist. Häufig jedoch ist der Fall, daß eine direkte Anlagerung von Molekülen stattfindet. Ein einfaches Beispiel hierfür bietet die Vereinigung von Salzsäure und Ammoniak zum Salmiak:

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl.$$

Ueberhaupt zeigen alle substituierten Ammoniake, zu der die Mehrzahl der organischen Basen gehört, die Fähigkeit Salze durch direkte Anlagerung von Säuremolekülen zu bilden.

Auch die Aufnahme des Kristallwassers, des Kristallalkohols oder Kristallbenzols kann als eine Anlagerung, die sich unter Betätigung chemischer Affinitäten abspielt, betrachtet werden. Hierhin gehört auch die Aufnahme von Wasser seitens hygroskopischer Substanzen.

Die besondere Fähigkeit des Sauerstoffs, entweder als Molekül, oder auch nach seiner Spaltung als Atom von Elementen und Verbindungen bestimmter Art angelagert zu werden, wird in dem Artikel „Oxydation“ behandelt.

Eine spezielle Form der Anlagerung bieten die ungesättigten organischen Verbindungen, die eben die Möglichkeit weiterer Valenzbetätigung — daher der Name ungesättigt — durch die Fähigkeit dokumentieren, aus dem ungesättigten Zustand durch Addition bestimmter Elemente, vornehmlich der Halogene, in den gesättigten Zustand überzugehen, z. B. $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br—CH_2Br$ (vgl. den Artikel „Ungesättigte Verbindungen“).

Man kann deshalb den chemischen Vorgang der Addition oder Anlagerung dahin definieren, daß man darunter alle Reaktionen versteht, in denen das Reaktionsprodukt als direkte Summe der Reaktionskomponenten aufgefaßt werden kann.

Unter Bindungswechsel versteht man in der organischen Chemie die bei einer Umwandlung zweier Isomeren vor sich gehenden Verschiebungen der Bindungen. Das bekannteste Beispiel für den Eintritt von Bindungswechsel bietet die sogenannte Pseudomerie, die sich bei Ketonsäuren findet, welche gleichzeitig als ungesättigte Alkoholsäuren zu reagieren vermögen. Z. B. existiert der Acetessigester sowohl in einer „Keto-“ wie in einer „Enol“form.

$$CH_3 — CO — CH_2 — COOC_2H_5,$$
Ketoform

$$CH_3 — C(OH) = CH — COOC_2H_5$$
Enolform.

Derartige Reaktionsformen mit Bindungswechsel sind in der organischen Chemie ziemlich verbreitet (vgl. den Artikel „Isomerie“).

5. Umlagerung, Substitution, Verdrängung. Als Umlagerung bezeichnet man eine Reaktionsform, welche nur in der organischen Chemie von Bedeutung ist und in einer Platzveränderung von Atomen oder Atomgruppen innerhalb eines Moleküls besteht. Die wichtigsten Fälle der Umlagerung, welche mit den wichtigsten Fällen der Isomerie parallel gehen, sind die folgenden:

1. Umlagerung von Stereoisomeren ineinander, die meist durch einfache Mittel, z. B. erhöhte Temperatur erreicht werden kann: Fumarsäure in Maleinsäure. Auch gehört hierher der Uebergang optisch aktiver Formen in die razemische Form, wobei der optische Antipode der ursprünglichen Form bis zum Gleichgewicht beider Formen gebildet wird.

2. Die Umlagerung ungesättigter Substanzen mit gleichzeitigem Bindungswechsel, z. B. die Bildung des Cyanids der Crotonsäure aus Allyljodid:

$$\underset{\text{Allyljodid}}{CH_2 = CH — CH_2J} + KCN \rightarrow$$

$$\underset{\text{Cyanid der Crotonsäure}}{CH_3 — CH = CH — CN} + KJ.$$

3. In der aromatischen Reihe die oft beobachtete Umlagerung von Orthoverbindungen in die Paraverbindungen: z. B. entsteht durch Erhitzen des salizylsauren Kalis das Kalisalz der Parasäure; die drei Bromphenole liefern beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxybenzole nur dasjenige der Metareihe, das Resorcin.

4. Der Eintritt von Seitensubstituenten in den Benzolkern z. B. Umlagerung des Phenylhydroxylamins durch Schwefelsäure in Aminophenol.

5. Die Umlagerung der Diazoaminoverbindungen in Aminoazoverbindungen (s. dazu den Artikel „Isomerie“).

Der Vorgang der Substitution oder Verdrängung (s. den Artikel „Substitu-

tion“) gehört zu den am häufigsten vorkommenden Reaktionsformen. Sein Wesen besteht darin, daß innerhalb eines Moleküls an Stelle eines oder mehrerer Atome ein anderes Atom oder deren mehrere treten, während das ursprünglich im Molekül enthaltene aus diesem ausscheidet. Es tauscht also ein neues Atom (oder deren mehrere) mit einem ursprünglich im Molekül enthaltenen (oder deren mehreren) seinen Platz. Dabei kann es sein, daß das neu eintretende Atom als Element oder auch als Verbindung in Reaktion gebracht wird.

Die allgemeine Bezeichnung „Umsetzung“ für eine chemische Reaktion ist verschiedentlich spezialisiert worden. So nennt man eine Substitution, bei der eine Verbindung und ein Element miteinander reagieren, so daß eine neue Verbindung entsteht und ein anderes Element frei wird, eine Verdrängung. Beispiel:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

In diesem Falle wird der Wasserstoff durch das Zink verdrängt.

Reagieren zwei Verbindungen so miteinander, daß durch Wechselwirkung derselben zwei neue Verbindungen entstehen, wobei zwei Elemente die Plätze miteinander vertauscht haben, so spricht man von einer doppelten Umsetzung im Gegensatz zu dem Fall der Verdrängung oder einfachen Umsetzung. Beispiel:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

6. Dissoziation. Unter Dissoziation versteht man allgemein den Zerfall einer Molekülart, der sich entweder selbsttätig vollzieht oder durch Bedingungen des Drucks und der Temperatur herbeigeführt werden kann. Besonders wichtig ist die Dissoziation der Gase, die bei erhöhter Temperatur bei einigen Elementen bis zum Zerfall in die Atome vorschreitet. Das ist z. B. für Jod der Fall.

Gase und Dämpfe nicht elementarer Natur zeigen oft bei erhöhter Temperatur die Erscheinung der Dissoziation, die dadurch gekennzeichnet ist, daß dieselben nicht mehr den einfachen Gasgesetzen bezüglich der Zunahme des Volums oder des Drucks mit steigender Temperatur gehorchen. Denn da nach der Avogadroschen Regel unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur die Anzahl der Moleküle in einem bestimmten Volum eine ganz bestimmte ist, so muß die mit der Dissoziation verbundene Vermehrung der Moleküle zu anormal großen Volumina oder Drucken führen. Beispiele für die Dissoziation sind folgende

$$NH_4Cl\ (Gas) = NH_3 + HCl$$
$$PCl_5\ (Gas) = PCl_3 + Cl_2$$
$$N_2O_4\ (Gas) = NO_2 + NO_2.$$

(s. dazu den Artikel „Dissoziation“).

Eine zweite Form der Dissoziation ist die in Lösungen stattfindende, welche bei den den elektrischen Strom leitenden „Elektrolyten“ beobachtet wird. Die hierher gehörigen Substanzen sind die Salze, Säuren und Basen (s. dazu die Artikel „Dissoziation, Elektrolytische Dissoziation“, und „Jonen“).

Der Vorgang der Dissoziation unterscheidet sich von einem Zerfall oder einer Spaltung, bei der eine Molekülart eine chemische Reaktion erleidet, dadurch, daß die Dissoziation eine Funktion der Temperatur ist, d. h., daß sie, wie sie mit steigender Temperatur zunimmt, so auch mit sinkender Temperatur wieder abnimmt. Ebenso wird die Dissoziation mit steigendem Druck zurückgedrängt, während sie mit abnehmendem Druck ansteigt. Für jeden Druck und für jede Temperatur besteht daher ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten Molekül und seinen Dissoziationsprodukten. Dieses Gleichgewicht wird nach dem Massenwirkungsgesetz (s. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht“) geregelt, das für die Gasdissoziation ebenso gilt, wie für die elektrolytische Dissoziation. Da bei den Gasen die Partialdrucke des undissoziierten Bestandteiles und der Dissoziationsprodukte der Anzahl der zugehörigen Moleküle entsprechen, so kann man in diesem Falle im Gleichgewichtsgesetz die Konzentrationen durch die Partialdrucke ersetzen. Die Massenwirkungsgleichung nimmt dann folgende Form an, wenn c die Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle, c_1 und c_2 die der Dissoziationsprodukte und p, p_1, p_2 die zugehörigen Partialdrucke angeben:

$$\frac{c_1 . c_2}{c} = \frac{p_1 . p_2}{p} = \text{Konst.}$$

(über „hydrolytische Dissoziation“ s. unter 8. sowie den Artikel „Hydrolyse“).

7. Assoziation. Manche Moleküle besitzen die Fähigkeit sowohl in Dampfform als auch in gelöstem Zustande zu größeren Molekülkomplexen zusammenzutreten. Man nennt diesen Vorgang Assoziation; er ist, ebenso wie seine Umkehrung, die Dissoziation, eine Funktion von Druck und Temperatur. So enthält der Dampf der Essigsäure assoziierte Moleküle der Essigsäure. Im gelösten Zustande ist die Assoziation ungemein verbreitet. So sind flüssiges Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure als assoziierte Moleküle im flüssigen Zustande vorhanden.

Auch geschmolzene Substanzen, vor allen Dingen geschmolzene Salze und Oxyde zeigen häufig sowohl Dissoziation wie Assoziation.

8. Spaltungen, Hydrolyse, Verseifung. Als einfachste Reaktionsform, der eine be-

stimmte Molekülart unterliegen kann, können die Spaltungen aufgefaßt werden, welche von der Dissoziation dadurch unterschieden sind, daß sie nicht wie diese in strenger Abhängigkeit von der Temperatur reversibel sind. Da die Spaltungen hauptsächlich kompliziertere Moleküle betreffen, so findet man Beispiele für sie vornehmlich in der organischen Chemie. Sie verlaufen also unter Fehlen irgendeines zweiten Reaktionskomponenten, es sei denn, daß ein Katalysator (s. den Artikel „Katalyse") die Spaltung beschleunigt. Beispiele für die Spaltung bietet die Gruppe der Zuckerarten. Durch die alkoholische Gärung zerfällt das Zuckermolekül in Alkohol und Kohlensäure.

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2;$$

durch die Milchsäuregärung in zwei Moleküle Milchsäure

$$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CHOHCOOH.$$

Bei höherer Temperatur werden viele Substanzen weitgehend gespalten, z. B. liefert das Benzol bei Durchleiten durch glühende Röhren als Spaltungsprodukte niedere Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen. Chloroform wird bei Rotglut in Salzsäure und chlorierte Kohlenwasserstoffe gespalten usw.

Tritt bei den Spaltungsprozessen als zweiter an der Reaktion teilnehmender Komponent lediglich das Wasser auf, so bezeichnet man den chemischen Vorgang als Hydrolyse (vgl. den Artikel „Hydrolyse").

Die Salze starker Basen mit schwachen Säuren und schwacher Basen mit starken Säuren, sowie schwacher Basen mit schwachen Säuren sind in wässeriger Lösung meist weitgehend hydrolytisch gespalten. Da aber dieser Prozeß der hydrolytischen Spaltung abhängig von der Konzentration der Salze und der Temperatur umkehrbar verläuft, so rechnet man diese Erscheinungen zu den Dissoziationserscheinungen und spricht daher von der hydrolytischen Dissoziation der Salze im Gegensatz zu der elektrolytischen.

Die Hydrolyse als eigentliche Reaktionsform besitzt für viele organische und biochemische Prozesse große Bedeutung. So findet der Zerfall der komplizierten Kohlehydrate in einfachere unter Mitwirkung des Wassers durch Hydrolyse statt. Beispiel:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fruktose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

(s. den Artikel „Kohlehydrate").

Auch der Zerfall der Eiweißstoffe, den man als den Abbau des Eiweißes bezeichnet und der durch Behandlung der Eiweißkörper mit Enzymen, Säuren oder Basen herbeigeführt werden kann, stellt eine Form der Hydrolyse dar, die über Albumosen, Peptone, Polypeptide bis zu den Aminosäuren führt (s. den Artikel „Eiweißkörper").

Eine besondere Form der Hydrolyse bildet die als Verseifung bezeichnete Reaktion. Im engeren Sinne versteht man darunter die Spaltung der Fette durch Alkalien. Die Fette sind die Ester höherer Fettsäuren mit dem Glyzerin. Durch die Behandlung mit Alkalien entstehen aus ihnen neben Glyzerin die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, die Seifen

$$R.COOC_2H_5 + NaOH = R.COONa + C_2H_5OH$$

(s. den Artikel „Fette und Oele").

Im übertragenen Sinne bezeichnet man dann jede Esterspaltung durch Alkalien als Verseifung. Statt der Aufnahme eines Moleküls Wasser findet bei der Verseifung die Aufnahme eines Moleküls Alkalihydroxyd unter gleichzeitiger Abspaltung eines Alkohols statt.

Den reinen Vorgang der Hydrolyse zeigt die Verseifung durch Säuren, bei der unter Mitwirkung eines Moleküls Wasser aus dem Ester die freie Säure neben dem Alkohol regeneriert wird.

9. Polymerisation. Kondensation. Die Polymerisation verhält sich zur Spaltung wie die Assoziation zur Dissoziation. Sie unterscheidet sich von der Assoziation dadurch, daß sie nicht in strenger Abhängigkeit von der Temperatur rückgängig ist. Ihrem Wesen nach stellt sie eine Reaktionsform vor, durch die einfachere Moleküle zu komplexen Molekülen vereinigt werden, ohne daß ein zweiter Reaktionskomponent sich dabei beteiligt oder ein Verlust von Atomen des ursprünglichen Moleküls aus diesem stattfindet. Das Polymerisationsprodukt hat daher immer dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie das monomolekulare Produkt.

Die Beispiele sind ungemein zahlreich und gehören ausnahmslos der organischen Chemie an.

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{3CH_2O} = \underset{\text{Trioxymethylen}}{(CH_2O)_3}$$

$$\underset{\text{Acetylen}}{3CH\equiv CH} = \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}$$

Der Vorgang der Kondensation steht dem der Polymerisation sehr nahe, indem auch er einen Zusammenschluß von Molekülen herbeiführt. Jedoch findet dieser Zusammenschluß unter Austritt bestimmter Atome des Moleküls statt und zwar vornehmlich solcher, die zur Bildung von Wasser oder Alkohol führen. Man spricht dann von Kondensationen mit Wasser- oder Alkoholaustritt, von denen die erstere Art als typische angesehen wird. Derartige Kondensationen unter Wasseraustritt werden häufig mit Hilfe von wasserentziehenden Mitteln wie konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink usw. herbeigeführt oder erleichtert. Beispiel:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{2CH_3CHO} (+ZnCl_2) = \underset{\text{Crotonaldehyd.}}{CH_3CH:CHCHO}$$

Da man oft die Erscheinung der Wasser-

abspaltung als Charakteristikum der Kondensation ansieht, so gebraucht man auch mehrfach diesen Namen für Reaktionen zwischen zwei verschiedenen Molekülarten, die sich lediglich unter Wasseraustritt vollziehen.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Benzol}}{2C_6H_6} (+ZnCl_2) = \underset{\text{Triphenylmethan}}{C_6H_5CH(C_6H_5)_2} + H_2O.$$

10. Neutralisation. Die zwischen Säure und Base stattfindende Reaktion der Salzbildung nennt man Neutralisation. Die Säuren lassen dabei ihre Wasserstoffionen mit den Hydroxylionen der Basen zu Wasser zusammentreten. Da das letztere sehr wenig dissoziiert ist, so verschwinden bei diesem Vorgang die genannten Ionenarten und nur die Metall- und Säurerestionen bleiben übrig. Ebenso verschwinden die für Wasserstoff- und Hydroxylionen charakteristischen Reaktionen, wie z. B. die Rötung des blauen Lackmuspapiers durch jene, die Bläuung des roten Lackmuspapiers durch diese. Die Lösung des entstandenen Salzes ist für Lackmus neutral. Eine solche Neutralisation, wie z. B.

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl$$

läßt sich also mit Hilfe eines Indikators in der Art vollziehen, daß man den einen Komponenten zu dem anderen fügt, bis der zugesetzte Indikator die Neutralität, d. h. das Verschwinden der Wasserstoff- oder der Hydroxylionen anzeigt.

11. Oxydation. Unter Oxydation im engeren Sinne versteht man die Aufnahme des Sauerstoffs durch Elemente und Verbindungen; in weiterem Sinne bezeichnet man als Oxydation bei mehrwertigen Elementen den Uebergang aus einer niederen Wertigkeitsstufe in eine höhere. So sind alle Reaktionen, die Verbindungen eines einwertigen Metalls in solche des zweiwertigen überführen, Oxydationsvorgänge. Da die Sauerstoffverbindungen der Elemente in ihren niederen Wertigkeitsstufen als Oxydulverbindungen, in ihren höheren Wertigkeitsstufen als Oxydverbindungen bezeichnet werden, so kann man auch sagen, jeder Uebergang eines Elementes vom Oxydulzustand in den Oxydzustand bedeutet eine Oxydation; denn dieser Uebergang entspricht, auf Sauerstoff bezogen, immer einer Zunahme an Sauerstoff.

Im engeren Sinne kann man eine direkte Aufnahme des molekularen Sauerstoffs von der indirekten, mit Hilfe von Oxydationsmitteln vollzogenen, unterscheiden. Letztere sind solche Substanzen, welche sauerstoffreich sind und den Sauerstoff leicht abgeben. Zu ihnen gehören Salpetersäure, Permanganate, Wasserstoffperoxyd usw.

Andere Oxydationsmittel wirken erst sekundär, indem sie aus einer anderen Substanz den zu verwertenden Sauerstoff freimachen, wie z. B. die Halogene, die durch ihre Reaktion mit Wasser zu Oxydationen befähigt sind: $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$ (vgl. auch den Artikel „Oxydation").

Eine besondere Bedeutung besitzen die Oxydationsvorgänge in der organischen Chemie und der Biochemie. Man kann die Oxydation von organischen Verbindungen stufenweise durchführen, wobei vom Kohlenwasserstoff aus nach und nach die einzelnen Oxydationsstufen, d. h. Alkohole, Aldehyde und karboxylhaltige Säuren gewonnen werden; man kann aber auch mit einem Ueberschuß von Sauerstoff direkt die Endprodukte der Oxydation von Kohlenwasserstoffverbindungen, d. i. Kohlensäure und Wasser erreichen. Für die lebende Natur besitzen diese Vorgänge deshalb besonderes Interesse, weil alle Oxydationsvorgänge mit Wärmeentwickelung oder allgemeiner mit Energieentwickelung verknüpft sind, und der lebende Organismus seine Energie fast ausschließlich aus Oxydationsprozessen, unvollständigen und vollständigen Verbrennungen bis zu Kohlensäure und Wasser, bestreitet (Näheres s. in dem Artikel „Verbrennung").

Unter Autoxydation versteht man die freiwillige Oxydation von Körpern durch molekularen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Zu den Körpern, die der Autoxydation unterliegen, gehören die Alkalimetalle, sehr fein verteilte Metalle, wie pyrophores Blei und Eisen, Phosphor, sowie viele organische Substanzen: Aldehyde, ätherische Oele (Terpentinöl), Alkylverbindungen des Phosphors, Arsens und Zinks. Das Charakteristikum der Autoxydation ist der Umstand, daß von dem autoxydabeln Körper der Sauerstoff nicht atomistisch, sondern molekular aufgenommen wird. Dadurch entstehen Verbindungen vom Typus des Wasserstoffperoxyds, die Peroxyde:

$$\begin{array}{c} R{-}O \\ | \\ R{-}O \end{array} \quad \text{bezw.} \quad R_1\!\!<\!\!\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}.$$

Dadurch, daß diese Peroxyde oft ein Atom Sauerstoff leicht abgeben und dabei in die normalen Oxyde übergehen, sind sie besonders befähigt, den Sauerstoff auf andere Verbindungen, die nicht durch molekularen Sauerstoff oxydierbar sind, zu übertragen. Der atomistisch abgespaltene Sauerstoff ist unter Umständen zu starken Oxydationen befähigt. Auf seine Wirkung ist wahrscheinlich die Tatsache zurückzuführen, daß Sauerstoff selbst in Gegenwart von dem autoxydabeln Phosphor zu Ozon oxydiert wird. Auch der Vorgang der Autoxydation spielt bei den Reaktionen des lebenden Organismus

eine bedeutungsvolle Rolle. Man nimmt an, daß der Sauerstoff im Blute der Säugetiere vom roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, in peroxydartiger Bindung als Oxyhämoglobin durch den Organismus transportiert wird, das an oxydable Stoffe seinen Sauerstoff atomistisch abgibt, um in den Lungen nachher wieder mit molekularem Sauerstoff versehen zu werden (s. auch die Artikel „Oxydation“ und „Atmung“).

12. Reduktion. Die Reduktion ist der der Oxydation entgegengesetzt gerichtete Vorgang. Er besteht in der Entfernung von Sauerstoff aus der chemischen Bindung, und zwar kann diese Entfernung eine teilweise oder eine vollständige sein. Man erreicht sie mit Hilfe von Reduktionsmitteln, deren Wesen darin besteht, daß sie ein Element zur Verfügung stellen, das imstande ist, mit Sauerstoff zusammenzutreten und durch seine Reaktion mit diesem den Sauerstoff aus dem ursprünglichen Molekülverbande herauszureißen. In dieser Art wirkt vor allem der Wasserstoff in statu nascendi, nicht aber der freie Wasserstoff. So sind alle Kombinationen, welche dieses Element im Entstehungszustande liefern, als Reduktionsmittel geeignet: Säuren oder Alkalien mit Metallen, die sich unter Wasserstofferzeugung auflösen, z. B. Eisen und Salzsäure, Zink und Essigsäure, Aluminium und Natronlauge usw. Bei höherer Temperatur hat der Kohlenstoff eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff; so kann man viele Metalloxyde durch Erhitzen mit Kohle zu den freien Metallen reduzieren, eine Tatsache, von der für die Gewinnung der Metalle aus den Erzen in der Metallurgie in größtem Maßstabe Gebrauch gemacht wird.

Weiter bezeichnet man aber auch als Reduktionsvorgang die direkte Aufnahme von Wasserstoff durch Verbindungen, selbst wenn sie nicht mit einer Abspaltung von Sauerstoff verbunden ist. Diese Reaktionsform hat für die organische Chemie Bedeutung. Den Uebergang von ungesättigten Verbindungen in gesättigte unter Aufnahme von Wasserstoff, wie den Uebergang von Acetylen in Aethylen, von Aethylen in Aethan oder von Maleinsäure in Bernsteinsäure bezeichnet man als Reduktion.

Die häufigste Form derselben in der organischen Chemie ist aber die, in der gleichzeitig Sauerstoffablösung und Wasserstoffaufnahme erfolgt, also Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt wird. Ein Beispiel hierfür bietet die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Der freie Wasserstoff zeigt stärker reduzierende Eigenschaften nur in Gegenwart von Katalysatoren, die, wie Platinschwamm oder kolloide Platinsalze, durch Adsorption des Wasserstoffs in ihrer Oberfläche eine hohe Konzentration des Gases herzustellen vermögen.

Auch Metalle selbst, die sich leicht mit Sauerstoff verbinden, können zur Sauerstoffentziehung verwandt werden, wie Natrium, Calcium u. ä.

Da sowohl Wasserstoff aus saurer und alkalischer Lösung, wie auch Metalle aus den Lösungen ihrer Salze oder aus dem Schmelzfluß derselben elektrolytisch niedergeschlagen werden können, so dient auch die Elektrolyse als wichtige Methode der Reduktion in ihren kathodischen Prozessen, ebenso wie die anodischen Vorgänge für Oxydationsvorgänge verwertet werden (s. auch den Artikel „Reduktion“).

13. Gekoppelte Vorgänge. Katalyse. Zwei Reaktionen, die sich gleichzeitig in einem Medium abspielen und sich gegenseitig in ihrem Verlauf beeinflussen, bezeichnet man als gekoppelte Reaktionen. Besonders häufig ist der Fall, daß die Geschwindigkeit eines Reduktions- oder Oxydationsvorganges wesentlich beschleunigt wird, wenn gleichzeitig ein anderer Reduktions- oder Oxydationsvorgang nebenher sich abspielt. Die beiden gekoppelten Vorgänge sind derart, daß ein Vorgang meist freiwillig rasch verläuft, während der andere ursprünglich langsam verlaufende durch den ersteren in seinem Ablauf beschleunigt wird. Man nennt den ersteren Vorgang dann die primäre oder induzierende, den zweiten die sekundäre oder induzierte Reaktion; der wirksame oxydierende oder reduzierende Stoff heißt Aktor, der im primären Vorgang veränderte Induktor, der im sekundären Prozeß reagierende Acceptor. Als Beispiel für eine gekoppelte Oxydationsreaktion sei angeführt, daß die unmeßbare langsame Oxydation von arseniger Säure (Aktor) durch Bromsäure (Acceptor) beschleunigt wird, wenn gleichzeitig eine Oxydation von arseniger Säure durch Chromsäure (Induktor) stattfindet.

Da man unter Katalyse im allgemeinsten Sinne die Geschwindigkeitsbeeinflussung einer Reaktion durch einen an dieser Reaktion stöchiometrisch nicht beteiligten Komponenten versteht, so können die gekoppelten Vorgänge als katalytische aufgefaßt werden, bei denen die primären Reaktionen die Rolle der Katalysatoren spielen, die im Laufe der Reaktionen aufgebraucht werden. Solche erschöpfbare Katalysatoren sind auch sonst bekannt. Im Gegensatz zu ihnen stehen die katalytischen Prozesse, bei denen der reaktionbeschleunigende Katalysator anscheinend sich an der Reaktion nicht beteiligt, weder im Anfangsglied noch im Endglied der Reaktionsgleichung enthalten ist und Mengen der Reaktionskomponenten in ihrer Reaktion zu

beschleunigen vermag, die mit seiner sehr geringen Menge in gar kein stöchiometrisches Verhältnis zu bringen sind. Zu solchen katalytischen Reaktionen gehört die Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäureanhydrid durch Sauerstoff unter Vermittelung des Katalysators Platin, ferner die Spaltung des Wasserstoffperoxyds durch die geringsten Mengen kolloidaler Metalllösungen. Auch sind die meisten enzymatischen Prozesse zu solchen katalytischen Vorgängen zu rechnen (s. den Artikel „Katalyse").

14. Isotherme und adiabatische Vorgänge. Unter isothermen Vorgängen versteht man solche, welche sich ohne Temperaturerhöhung oder -erniedrigung vollziehen. Streng genommen sind derartige Prozesse unmöglich, da jeder äußeren Arbeit, die geleistet oder gewonnen wird, eine Wärmeproduktion oder Absorption entspricht. Um daher solche Vorgänge wenigstens theoretisch zu realisieren, läßt man sich die Prozesse in großen Wärmebädern von konstant bleibender Temperatur vollziehen und macht die Voraussetzung, daß jede entwickelte oder aufgenommene Wärme sofort in das Bad übergeht oder ihm entnommen wird. Die Kapazität des Bades ist dabei so groß gedacht, daß durch diese Uebergänge seine Temperatur nicht verändert wird. Dann kann man Bad und Vorgang zusammen als ein System betrachten, dessen Temperatur konstant bleibt, daher im ganzen einen isothermen Prozeß vorstellt. Die isothermen Vorgänge sind für die Theorie der chemischen Thermodynamik sehr wichtig (s. den Artikel „Thermochemie"). Speziell der Fall, daß ein Vorgang isotherm und reversibel geleitet wird, liefert den Beweis, daß bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozeß die in Summa geleistete Arbeit gleich Null ist, mit anderen Worten, daß bei einer bestimmten Veränderung eines solchen Systems die gewinnbare maximale äußere Arbeit unabhängig von der die Veränderung erzeugenden Vorrichtung ist.

Adiabatische Vorgänge sind solche, die ohne Aufnahme oder Abgabe von Wärme verlaufen. Sie sind für die Verwertung des Entropieprinzips theoretisch bedeutungsvoll. Denn in derartigen, gegen Energieaustausch geschützten Systemen, in denen irreversible Prozesse verlaufen, nimmt die Entropie, d. h. die durch die absolute Temperatur des Vorgangs dividierte Differenz von gesamter und freier Energie, stetig zu. Für solche Vorgänge wird der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie mit dem Prinzip von der Vermehrung der Entropie identisch (s. den Artikel „Energielehre").

15. Reaktionen, Verlauf von Reaktionen. Die chemischen Reaktionen bieten verschiedene Probleme, je nach der Seite, die man hauptsächlich betrachtet. Die stofflichen Probleme werden in der analytischen und synthetischen Chemie vorwiegend berücksichtigt, während die Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte in das Gebiet der Reaktionskinetik (s. den Artikel „Chemische Kinetik") und zum Teil in das der chemischen Thermodynamik (s. den Artikel „Thermochemie") fallen. Die mit den chemischen Reaktionen verbundenen Energieverhältnisse werden je nach der Art der auftretenden Energieformen in der Thermochemie, der Elektrochemie, der Photochemie und der Mechanochemie (s. die entsprechenden Artikel) speziell berücksichtigt. Dabei ist natürlich zu beachten, daß der chemische Vorgang als Naturerscheinung alle diese Seiten umfaßt, und daß diese Teilung lediglich durch die Entwickelung der Forschung und durch die verschiedene Methodik in Theorie und Versuch, die der Bewältigung dieser verschiedenen Seiten eines Problems dienen, veranlaßt ist.

Literatur: *F. Auerbach, Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. Leipzig 1906. — W. Löb, Einführung in die chemische Wissenschaft. Leipzig 1909. — L. Meyer, Grundzüge der theoretischen Chemie (bearbeitet von E. Rimbach). Leipzig 1902. — W. Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1908. — A. Smith, Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. Karlsruhe 1909. — J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1898, 1900. — A. Bernthsen, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Braunschweig 1910. — A. W. Stewart, Stereochemie. Berlin 1908.*

W. Löb.

Chemnitz
Joh. Hieronymus.

Geboren am 10. Oktober 1730 in Magdeburg, gestorben am 18. Oktober 1800 in Kopenhagen. Er war Theologe und Naturforscher zugleich und schrieb die Fortsetzung zu dem Werk von Martinis „Neues systematisches Conchylienkabinet" (11 Bde., Nürnberg 1769 bis 1795; in neuer Ausgabe von Küster, Kobelt und Weinkauff). Den sehr guten Abbildungen des Werkes stehen für ihre Zeit zum Teil mustergültige Beschreibungen zur Seite. Sowohl für die Gmelinsche Ausgabe Linnés als auch später für Lamarck ist dieses Werk eine Hauptquelle gewesen.

Literatur. *Carus, Geschichte der Zoologie. München 1872.*

W. Harms.

Chevreul
Eugène.

Geboren am 31. August 1786 zu Angers, gestorben am 8. September 1889 zu Paris, hat

während seines langen Lebens, seit 1809 in Paris tätig, als Professor an gelehrten Schulen sowie als Leiter technischer Institute sehr erfolgreich gewirkt. Seine frühesten Experimentaluntersuchungen über die Fette waren bahnbrechend für die richtige Erkenntnis von deren chemischer Natur und für ihre technische Verwertung. Chevreuls Stellung als Direktor der Färberei bei der Gobelinmanufaktur brachte es mit sich, daß er die Anwendung der Farbstoffe gründlich durchforschte. Auch veröffentlichte er interessante chemisch-geschichtliche Studien.

E. von Meyer.

Chiaje, Delle,
Stefano.

Geboren am 25. April 1794 in Teano di Terra di Lavoro, gestorben am 22. Juli 1860 in Neapel. Studierte in Neapel und wurde auch dort Professor der Anatomie und Zoologie an der Universität. Er beschäftigte sich sehr eingehend sowohl mit der Zoologie als auch mit der Botanik. Seine bedeutendsten Arbeiten behandeln das Auge, ferner die Würmer, Mollusken, Echiniden und außerdem die medizinisch wichtigen Pflanzen (Neapel 1824 2 Bände). Sein Hauptverdienst liegt in der Förderung der Erforschung der italienischen Land- und Meerfauna in der von Cuvier angebahnten Richtung. Besonders hervorzuheben sind noch seine Istituzione di anatomia e fisiologia comparata und sein Hauptwerk Descrizione degli animali invertebrati della Sicilia citeriore (2. Auflage, 8 Bände, Neapel 1841 bis 1844). Die Gesamtwerke Chiajes sind in 20 Bänden publiziert.

Literatur. *La Grande Encyclopédie. T. 4.* — ***D. Minichini,*** *Elogio storico di Stefano delle Chiaje.*

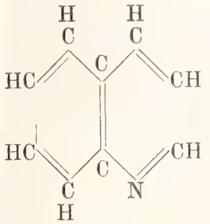
W. Harms.

Chinolingruppe.

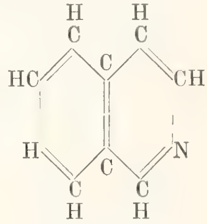
1. Definition. 2. Konstitution und Bezeichnungsweise. 3. Vorkommen. 4. Synthetische Methoden. 5. Charakteristische Gruppeneigenschaften. 6. Spezielle Beschreibung wichtiger Verbindungen.

1. Definition. Unter der Chinolingruppe versteht man eine der umfassendsten und wichtigsten Klassen der heterozyklischen organischen Verbindungen, die sich von der tertiären Base Chinolin ableitet. In weiterem Sinne kann man auch die Derivate des sogenannten Isochinolins hierher rechnen. Das Chinolin, das nach seiner Auffindung im Steinkohlenteer zunächst Leukol genannt worden war, hat seine endgültige Bezeichnung von Gerhardt erhalten, der es zuerst bei der Destillation der wichtigen Alkaloide Chinin und Cinchonin im Jahre 1842 als ölige Flüssigkeit erhielt. Das erst viel später auf synthetischem Wege gewonnene Isochinolin verdankt seine Bezeichnung der strukturellen Aehnlichkeit mit dem Chinolin.

2. Konstitution und Bezeichnungsweise. Chinolin sowohl wie Isochinolin, die beide der Formel C_9H_7N entsprechen, sind zugleich Derivate des Pyridins und des Benzols. Bei ersterem ist der Pyridinring in α-β-Stellung mit dem Benzolkern verschweißt, bei letzterem in β-γ-Stellung. Die Strukturformeln sind demnach folgende:



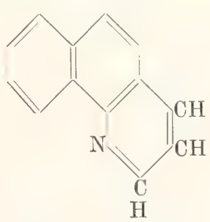
Chinolin



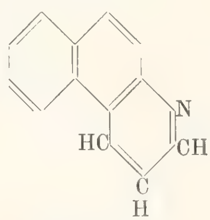
Isochinolin

Sie lassen die Analogie mit dem Zweikernsystem des Naphthalins deutlich hervortreten.

Die Konstitution dieser beiden Muttersubstanzen ergibt sich in erster Linie aus ihrem oxydativen Abbau. Chinolin liefert dabei Pyridin-α-β-dicarbonsäure (auch Chinolinsäure genannt), Isochinolin dagegen β-γ-Pyridindicarbonsäure (auch Cinchomeronsäure genannt). Ersteres kann demnach auch als α-β-Benzopyridin, letzteres als β-γ-Benzopyridin aufgefaßt werden. Selbstverständlich gehören auch alle diejenigen Verbindungen in die vorliegende Gruppe, bei welchen die Benzolkerne durch andere aromatische Kerne ersetzt sind. Es sind dies die sogenannten „kondensierten Chinoline". So gibt es z. B. zwei isomere Naphtochinoline folgender Konstitution

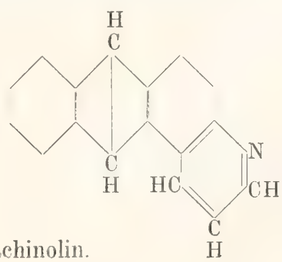


α-Naphtochinolin.



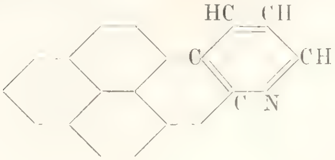
β-Naphtochinolin.

Ferner die Anthrachinoline z. B.



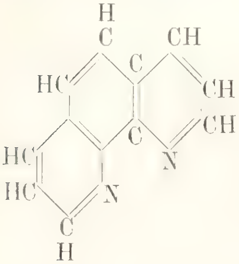
β-Anthrachinolin.

Selbst so hoch kondensierte Reste, wie derjenige des Pyrens können den Benzolkern des Chinolins vertreten, wie das Beispiel des Pyrenolins

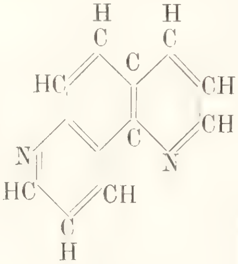


lehrt.

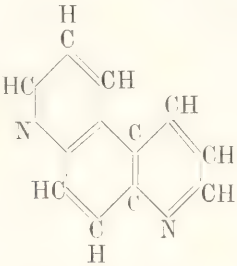
Denkt man sich den Benzolkern des Chinolins in Bindung mit noch einem zweiten Pyridinring, so entstehen die drei isomeren Phenanthroline



o-Phenanthrolin.

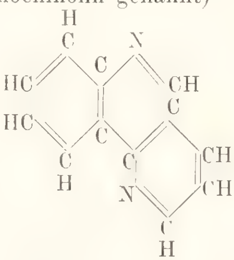


m-Phenanthrolin.



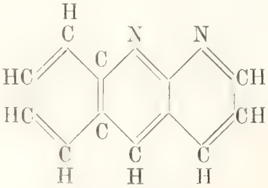
p-Phenanthrolin.

Erfolgt die Kondensation am Pyridinring, so entsteht das Chino-γ-Pyridin (auch γ-Chinochinolin genannt)



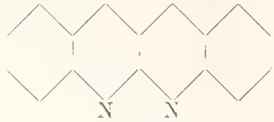
Chino-γ-Pyridin.

Eine analoge Verbindung ist das α-Chinochinolin



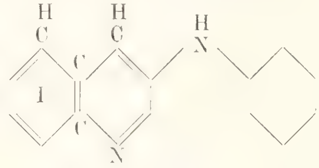
α-Chinochinolin

desgleichen das sogenannte Naphtinolin, eine tetrazyklische Base, von der allerdings bisher nur Hydroderivate gewonnen werden konnten

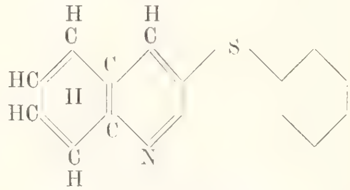


Naphtinolin.

An dieser Stelle sind schließlich noch das Chindolin und das Thiochindolin zu erwähnen, Substanzen, die einen Indol- resp. Thionaphtenkomplex mit dem Pyridinring des Chinolins verschweißt enthalten, die also die Formeln I und II besitzen

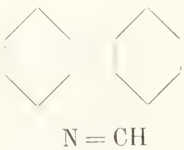


Chindolin.



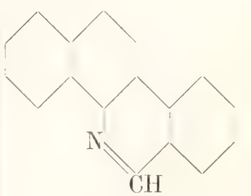
Thiochindolin.

Als ein Benzolderivat sowohl des Chinolins, wie des Isochinolins kann das Phenanthridin angesehen werden, welches sich auch vom Phenanthren durch Ersatz einer mittelständigen Methingruppe durch N ableiten läßt

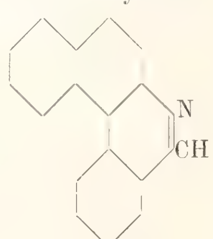


Phenanthridin.

Denkt man sich im Phenanthridin wiederum einen Benzolkern durch einen Naphtalinrest ersetzt, so entstehen die Chrysidine



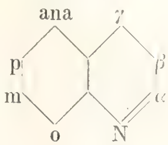
α-Chrysidin.



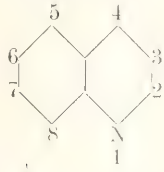
β-Chrysidin.

Die meisten Verbindungen der Chino-

lingruppe sind Substitutionsderivate. Zu ihrer Bezeichnung ist in Betracht zu ziehen, ob der Pyridin- oder der Benzolkern substituiert ist. Die in ersterem vorhandenen selbständigen C-Atome werden mit α, β, γ bezeichnet, die vier Stellungen des Benzolkerns als o-, m-, p- ana-

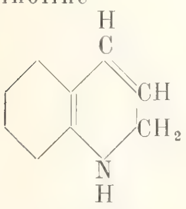


Andererseits setzt man auch Ziffern, indem man beim Stickstoffatom mit 1 beginnt und im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers weiterzählt

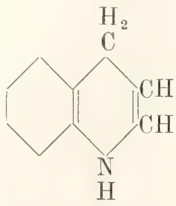


Die Zahl der möglichen Substitutionsprodukte des Chinolins ist sehr beträchtlich. Monoderivate gibt es sieben, Disubstitutionsprodukte bei gleichen Substituenten einundzwanzig, bei ungleichen zweiundvierzig.

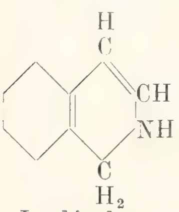
Vom Chinolin und seinen Derivaten leiten sich ferner hydrierte Verbindungen ab, die im allgemeinen den Wasserstoff an den Pyridinring angelagert erhalten, obwohl es auch völlig hydrierte Abkömmlinge gibt (Dekahydrochinoline). Die im Pyridinring hydrierten Derivate zerfallen in zwei Gruppen, die Dihydrochinoline, welche nach einem Vorschlag von Decker auch Chinolane genannt werden, und die Tetrahydrochinoline



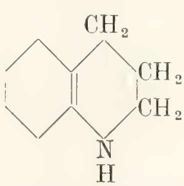
1-2-Chinolan.



1-4-Chinolan.



Isochinolan.



Tetrahydrochinolin.

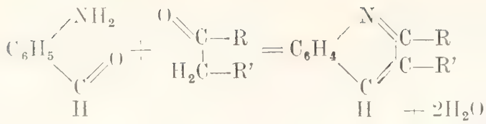
Werden in diesen Verbindungen Methylengruppen durch Ketogruppen ersetzt, so entstehen die Chinolone.

3. Vorkommen. Das Chinolin, das Isochinolin und die einfachen Chinolinbasen kommen als solche — mit Ausnahme eines in der Analdrüse des Stinktieres enthaltenen Methylchinolins — in der Natur nicht vor; sie treten aber als sekundäre Zersetzungsprodukte vieler tierischer und pflanzlicher Stoffe neben Pyridinbasen auf. Als Quelle kommen vor allem Knochenöl, sowie Braun- und Steinkohlenteer (vgl. den Artikel „Teer") in Betracht. Ferner werden Chinoline vielfach als Abbauprodukte von Alkaloiden erhalten. Für die Erforschung der Konstitution dieser wichtigen Pflanzenbasen war deshalb die genaue, meist durch synthetische Reaktionen vermittelte Kenntnis der einfachen Chinolinabkömmlinge von fundamentaler Bedeutung. Von den wichtigeren Alkaloiden sind bis jetzt folgende als Chinolinderivate erkannt worden: Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonamin, Cuprein, Chinidin, Aricin, ferner die Strychnosalkaloide Strychnin und Brucin, sowie die im Curare, dem indianischen Pfeilgift, vorhandenen Pflanzenbasen (vgl. den Artikel „Alkaloide").

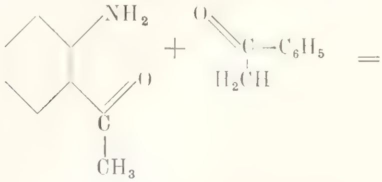
In biochemischer Hinsicht ist es interessant, daß indirekte Beziehungen zwischen Eiweiß und gewissen Chinolinderivaten existieren. Von Liebig wurde im Harn des Hundes die sogenannte Kynurensäure, die sich später als γ-Oxychinolin-β-carbonsäure herausgestellt hat, als normales Stoffwechselprodukt aufgefunden. Nach Ellingers Versuchen geht sie aus dem Tryptophan, einem im tierischen Eiweiß enthaltenen Indolderivat, durch Ringerweiterung hervor (vgl. den Artikel „Eiweißkörper").

Das Isochinolin findet sich in geringen Mengen ebenfalls im Steinkohlenteer. Es ist gleich dem Chinolin als Muttersubstanz zahlreicher sehr wichtiger Alkaloide, insbesondere der in den Papaverazeen vorkommenden, erkannt worden, so des Papaverins, des Laudanosins, des Narkotins. Ferner sind Berberin, Hydrastin, Corydalin und im gewissen Sinne auch das wichtige Morphin als Isochinolinderivate anzusprechen (vgl. den Artikel „Alkaloide").

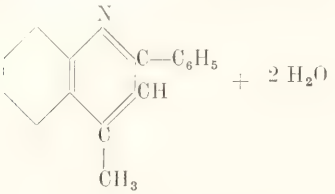
4. Synthetische Methoden. 4a) Chinolin und seine Derivate. 1. Eine der theoretisch wichtigsten Chinolinsynthesen, durch welche die Konstitution dieser Base zuerst klargelegt wurde, beruht auf der Kondensation aromatischer o-Amidoaldehyde mit solchen Ketonen, welche reaktionsfähige Methylengruppen in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe besitzen. So vereinigt sich z. B. o-Amidobenzaldehyd unter Wasseraustritt mit Acetaldehyd zu Chinolin, mit Propionaldehyd zu β-Methylchinolin. Allgemein verläuft die Reaktion nach folgendem Schema



Auch o-Amidobenzoketone lassen sich verwenden, z. B.:



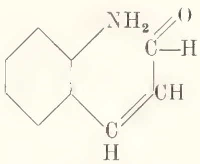
o-Amidoacetophenon. Acetophenon.



α-Phenyl-γ-methylchinolin.

In ähnlicher Weise entstehen aus o-Amidophenylglyoxylsäure (Isatinsäure) und Aldehyden resp. Ketonen Derivate der Chinolin-γ-carbonsäure.

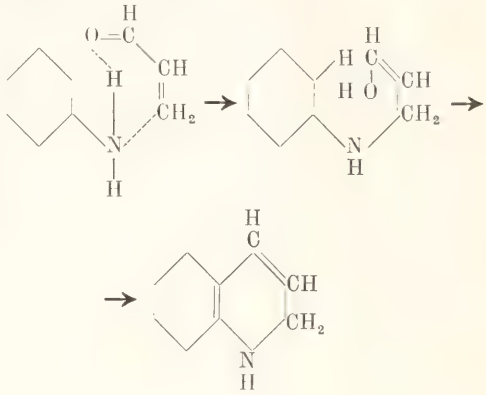
Besonders leicht erfolgt natürlich die Kondensation bei solchen aromatischen o-Amidoverbindungen, in welchen bereits die für die Bildung des Pyridinringes nötige dreigliedrige Kohlenstoffkette vorhanden ist, sofern diese am dritten Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom trägt. So kondensiert sich z. B. o-Amidozimmtaldehyd



zu Chinolin, o-Amidozimmtsäure zu α-Oxychinolin usw.

2. Die wichtigste und für die Darstellung von Chinolinderivaten mit unsubstituiertem Pyridinring in erster Linie in Betracht kommende Synthese ist die Skraupsche. Sie beruht auf der Wechselwirkung von primären aromatischen Aminen mit Glyzerin und Schwefelsäure bei Gegenwart eines Oxydationsmittels. Als solches wird zweckmäßig die dem angewandten Amin entsprechende Nitroverbindung benützt; doch läßt sich oft auch Arsensäure mit Vorteil verwenden. Der Mechanismus dieser Skraupschen Synthese ist folgender:

Durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure entsteht aus Glyzerin der ungesättigte Aldehyd Akroleïn: CH_2=CH—CH=O. In diesem ist ein System konjugierter Doppelbindungen vorhanden, an welchem — gemäß der Thieleschen Theorie — Addition des primären Amins in 1-4-Stellung stattfindet, etwa im Sinne folgenden Schemas



Es ensteht also aus dem Additionsprodukt unter dem Einfluß der Schwefelsäure durch o-Kondensation ein Dihydrochinolin, das weiterhin infolge seiner großen Neigung, zwei Wasserstoffatome abzugeben, in das Chinolin selbst übergeht. Die Skraupsche Synthese läßt sich auch mit substituierten Anilinen gut durchführen. Toluidine liefern Methylchinoline, Naphtylamine: Naphtochinoline, Nitraniline: Nitrochinoline, Amidophenole: Oxychinoline; Diamine erzeugen Phenanthroline. Auch Aminoalizarin (resp. Nitroalizarin) liefert das entsprechende Chinolinderivat. Die so entstehende Verbindung, ein wertvoller, Alizarinblau genannter Farbstoff, ist überhaupt das erste nach der Skraupschen Synthese gewonnene Chinolinderivat gewesen.

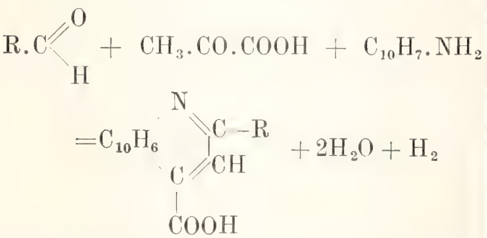
3. Ihrem Wesen nach aufs engste verwandt ist mit der Skraupschen die Doebner-Millersche Synthese. Mit ihrer Hilfe lassen sich vor allem im Pyridinkern substituierte Chinoline gewinnen. Sie beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf ein Gemisch von Aldehyden der Formel R—CH_2—C=O mit primären Aminen. Die Reaktion ist so zu deuten, daß unter dem Einfluß der Säure die Aldehyde sich in neue, ungesättigte Verbindungen vom Typus R—CH_2—CH=CR_1—CH=O, mit anderen Worten in substituierte Akroleïne, verwandeln, an deren konjugierte Doppelbindung sich das betreffende Amin anlagert, genau so, wie dies bei der Skraupschen Synthese der Fall ist. Auch hier entstehen primär wieder Dihydrochinolinderivate, die zum Teil in Tetrahydrochinoline, der Hauptsache nach aber in Chinoline selbst übergehen. Ebenso wie das Aldehydcarbonyl ist auch das

Ketoncarbonyl zur Umsetzung fähig; und infolgedessen können auch ungesättigte Ketone der Formel

$$R.CH_2-CH=CR_1-C:O-R_2$$

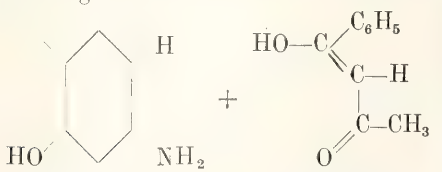
zur Verwendung gelangen, bzw. das zu ihrer Entstehung nötige Gemisch von Aldehyd $RCH_2-CH=O$ und Keton $R_1CH_2-CR_2=O$. So liefert beispielsweise Anilin mit Acetaldehyd resp. Paraldehyd das α-Methylchinolin oder Chinaldin, mit Phenylakroleïn (Zimmtaldehyd) das α-Phenylchinolin, mit einem Gemenge von Acetaldehyd und Aceton das α- γ-Dimethylchinolin.

Ganz analog gibt ein Gemisch von Aldehyden mit Brenztraubensäure und primären Aminen α-Alkylchinolin-γ-Carbonsäuren

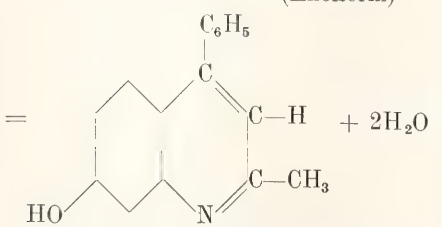


Die Reaktion verläuft besonders gut bei Verwendung von β-Naphtylamin und kann deshalb sogar zum Nachweis von Aldehyden verwendet werden.

4. Chinoline werden auch aus primären Aminen und β-Diketonen durch Wasserentziehung erhalten

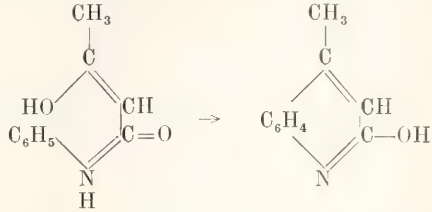


m-Amidophenol. Benzoylaceton (Enolform)

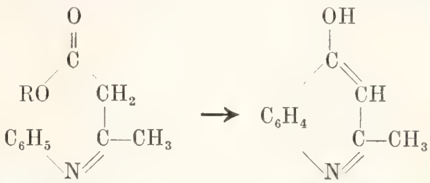


2-Methyl-4-phenyl-7-oxychinolin.

Hierher gehört auch die Einwirkung von Acetessigester auf Aniline, wobei verschiedene Chinolinderivate entstehen, je nachdem man das bei höherer Temperatur sich bildende Acetessigsäureanilid mit konzentrierten Mineralsäuren behandelt, oder den bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Anilidocrotonsäureester auf 250° erhitzt. Im ersteren Falle resultiert γ-Methyl-α-oxychinolin, in letzterem α-Methyl-γ-oxychinolin



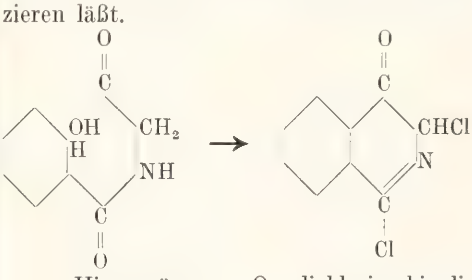
Acetessigsäureanilid γ-Methyl-α-oxychinolin



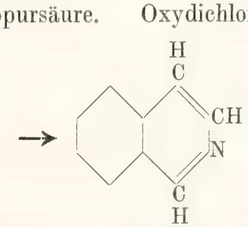
Anilidocrotonsäureester. α-Methyl-γ-oxychinolin.

5. Chinoline können sich auch aus Indolen durch Ringerweiterung mit Hilfe von Methylenchlorid oder Chloroform bilden. So entsteht z. B. aus α-Methylindol mit $CHCl_3$ neben dem Aldehyd der α-Methylindol-β-Carbonsäure auch das β-Chlorchinaldin.

4b) Isochinolinderivate. 1. Aus Hippursäure erhält man bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Chlorierungsprodukt, das Oxydichlorisochinolin, das sich mit Jodwasserstoffsäure zu Isochinolin reduzieren läßt.

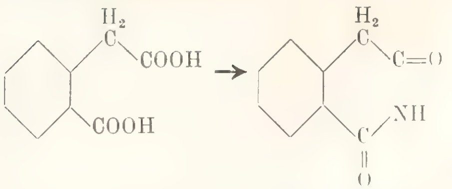


Hippursäure. Oxydichlorisochinolin.

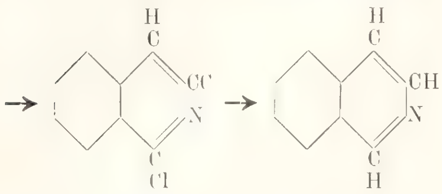


Isochinolin.

2. Ein ergiebigeres Verfahren rührt von Gabriel her, welcher zeigte, daß Homophtalimid bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid Dichlorisochinolin bildet, das mit Jodwasserstoffsäure zu Isochinolin reduziert werden kann.

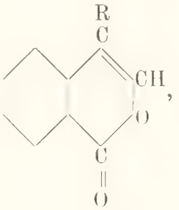


Homophtalsäure. Homophtalimid.

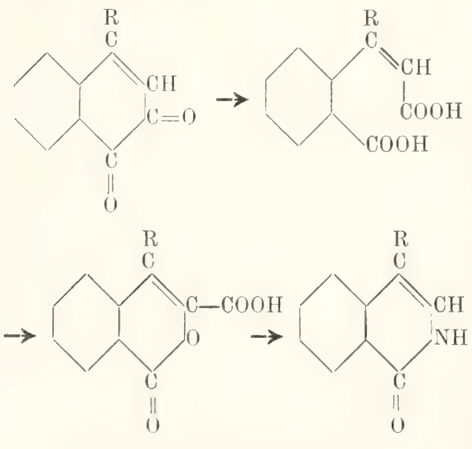


Dichlorisochinolin Isochinolin.

3. Isochinolone entstehen leicht durch Austausch des zyklisch gebundenen Sauerstoffatoms gegen die Imidogruppe in den sogenannten Isocumarinen

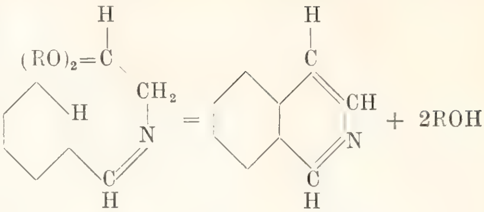


die ihrerseits aus β-Naphtochinonen durch Ringsprengung und Oxydation mittels unterchloriger Säure gebildet werden:



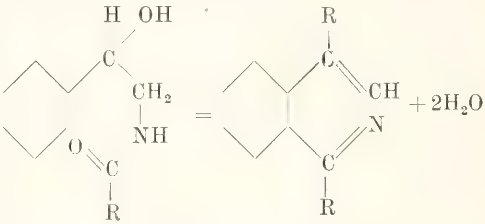
Durch Einwirkung von PCl_5 und nachfolgende Reduktion der gebildeten Chlorderivate lassen sich daraus die Isochinoline selbst gewinnen.

4. Benzylidenamidoacetal gibt beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure sochinolin :



Benzylidenamidoacetal. Isochinolin.

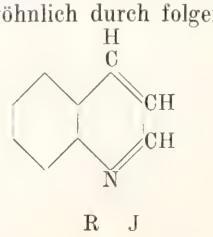
5. Ein neuerdings aufgefundenes Verfahren von Pictet gestattet, bequem Isochinolin, sowie dessen in 1-Stellung substituierte Derivate zu gewinnen. Ausgangsprodukte sind acylierte Aminocarbinole der allgemeinen Formel $C_6H_5CH.OH.CH_2NHCOR$, welche mit Phosphorpentoxyd zwei Moleküle Wasser abspalten:



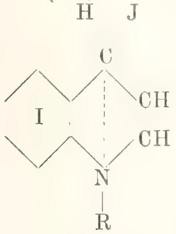
Zur Darstellung der Acylamidophenylcarbinole schlägt man folgenden Weg ein: Acetophenon wird durch Nitrosieren und Reduktion in ω-Aminoacetophenon übergeführt, das seinerseits acyliert und mit Natriumamalgam zum Carbinol reduziert wird.

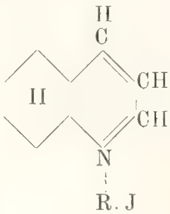
5. Physikalische und chemische Gruppeneigenschaften. Die Chinolin- und Isochinolinbasen, welche unter die empirische Formel $C_nH_{2n-11}N$ fallen, sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, meist ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeiten von durchdringendem, charakteristischem Geruch. Das Chinolin ist ein Chromogen, denn schon bei der Salzbildung tritt unter Umständen Farbe auf, die sich durch Einführung auxochromer Aminogruppen außerordentlich vertiefen läßt. So stellt z. B. das Chlorhydrat des γ-Methyl-α-p-Amidophenylchinolins einen früher unter dem Namen Flavanilin gebrauchten gelben Farbstoff dar.

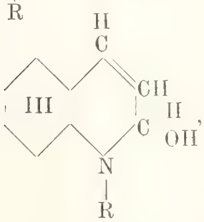
Ihrem Charakter als tertiäre zyklische Basen entsprechend addieren Chinoline und Isochinoline einerseits Halogene, andererseits Halogenalkyle resp. Dimethylsulfat unter Bildung quaternärer Ammoniumsalze, deren Struktur gewöhnlich durch folgende Formel



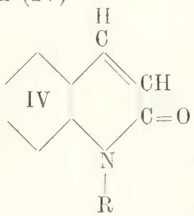
dargestellt wird. Wie Hantzsch jüngst zeigte, können jedoch die Salze in zwei valenzisomeren, nach den Formelbildern I und II konstituierten Modifikationen auftreten, von denen nur die erste stark gefärbt ist. Mit Alkalien geben die Chinolinium- und Isochinoliniumsalze vom Chinolan derivierende, deshalb Chinolanole genannte Pseudobasen (III)



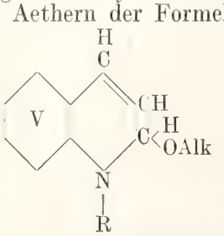




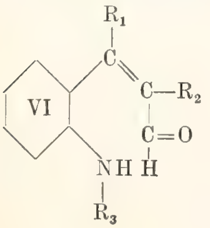
die indessen außerordentlich unbeständig sind, da sie sich einerseits spontan zu N-Alkylchinolonen (IV)

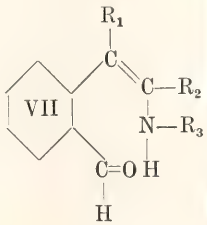


oxydieren und andererseits ihre Hydroxylgruppe — die eine ähnlich große Aktivität besitzt, wie diejenige des Triphenylcarbinols — leicht gegen Alkoxyl austauschen unter Bildung von Aethern der Formel (V)

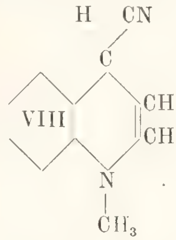


Diese Chinolanole verhalten sich vielfach so, als ob sie Aminoaldehyde der Formeln VI bzw. VII wären

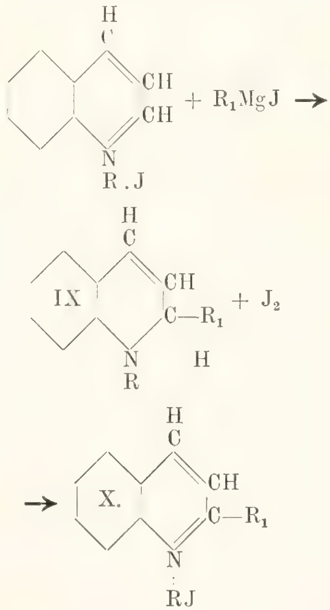




Einige Forscher betrachten deshalb diese Struktur als gleichberechtigt mit der zyklischen Formel. Mit Cyankalium erfolgt eine ähnliche Umsetzung wie mit Alkalien. Es entstehen Cyanchinolane, bei denen indessen die Cyangruppe nicht in α-Stellung, sondern merkwürdigerweise in γ-Stellung vorhanden ist, wie es z. B. der Fall ist beim N-Methyl-γ-cyanchinolan (VIII):

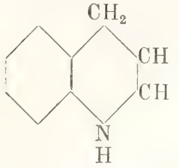


Auch in andere Chinolanderivate lassen sich die Chinolinium- und Isochinoliniumsalze leicht überführen, nämlich in α-Alkyl- oder Arylsubstituierte Dihydrochinoline (IX), wenn man sie mit Organomagnesiumverbindungen zur Umsetzung bringt: Durch Behandlung mit Jod können daraus neue Chinoliniumsalze (X) erzeugt werden, z. B.

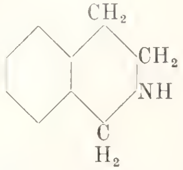


Eine charakteristische Eigenschaft der Chinolin- und Isochinolinderivate besteht in der relativ leicht zu bewirkenden Hydrierung am Pyridinring, die sich mittels Natrium und Amykalkohol oder mit Zinn und Salzsäure, oder auch mit elementarem Wasserstoff bei Gegenwart von metallischem Nickel durchführen läßt. Hierbei entstehen Tetrahydroderivate, die sich wie sekundäre Amine verhalten. Während jedoch Tetra-

hydrochinolin die Eigenschaften eines alkylierten Anilins aufweist, gleicht das Tetrahydroisochinolin einem alkylierten Benzylamin, wie besonders aus dem Verhalten gegenüber Diazoniumsalzen hervorgeht, mit denen nur das Tetrahydrochinolin einen Azofarbstoff liefert:

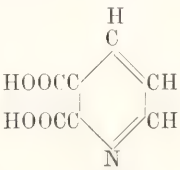


Tetrahydrochinolin.

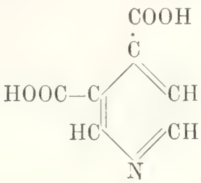


Tetrahydroisochinolin.

Bei der Oxydation der Chinolinbasen bleibt dagegen im allgemeinen der Pyridinring intakt, während vom Benzolkern nur zwei orthoständige Carboxylgruppen übrigbleiben. Chinolin liefert so Chinolinsäure:



Isochinolin: Cinchomeronsäure:



Eine Ausnahme machen α-Substitutionsprodukte des Chinolins, die bei der Oxydation in Abkömmlinge der o-Amidobenzoesäure verwandelt werden. α-Phenylchinolin gibt z. B. mit Kaliumpermanganat Benzoylanthranilsäure.

Bei der Behandlung mit Halogenen, Salpetersäure und Schwefelsäure wird nur der Benzolkern substituiert; der Pyridinring bleibt unangegriffen. Halogensubstitutionsprodukte des letzteren lassen sich am besten aus den synthetisch leicht zugänglichen Oxychinolinen (Chinolonen) mittels Phosphorpentachlorid erhalten. Von diesen Halogenderivaten zeichnen sich die α- und γ-Chlorchinoline durch Labilität ihres Chloratomes aus. Von den Methylsubstitutionsprodukten sind ebenfalls die α- und γ-Derivate besonders reaktionsfähig. Ihre CH_3-Gruppe läßt sich z. B. leicht mit Aldehyden usw. kondensieren.

6. Spezielle Beschreibung wichtiger Verbindungen. 6a) Chinolinderivate. Die Zahl der bekannt gewordenen Chinolinabkömmlinge ist außerordentlich groß. Viele von ihnen haben als Medikamente, einige auch als Farbstoffe technische Bedeutung erlangt. Zahlreiche kompliziert gebaute Chinolinderivate liegen, wie bereits erwähnt, in gewissen Alkaloiden vor.

1. Chinolin C_9H_7N, Sdp. 239°, ist eine farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich riechende Flüssigkeit; findet sich im Stein- und Braunkohlenteer, sowie im Stuppfett, einem Nebenprodukt der Quecksilbergewinnung in Idria; bildet sich beim Ueberleiten von Allylanilin C_6H_5-NHC_3H_5 über rotglühendes Bleioxyd. Die Darstellung erfolgt in vorzüglicher Ausbeute nach der Skraupschen Synthese aus Glyzerin, Schwefelsäure, Anilin und Nitrobenzol. Chinolin wirkt sowohl antiseptisch wie antizymotisch, wie antipyretisch. Es ist ein starkes Protoplasmagift. Vom Menschen werden 1—2 g pro die vertragen, größere Dosen bewirken zentrale Lähmung und Kollaps. Es wird vom Organismus in eine Substanz verwandelt, die zum 5.6-Chinolinchinon in naher Beziehung steht, denn dieses läßt sich nach Eingabe von Chinolin im Harn nachweisen. Charakteristisch sind die Additionsverbindungen mit vielen Schwermetallsalzen, die sogenannten Metallchinolide, z. B.

$$(C_9H_7N)_2ZnCl_2, \quad (C_9H_7N)_2CuCl_2.$$

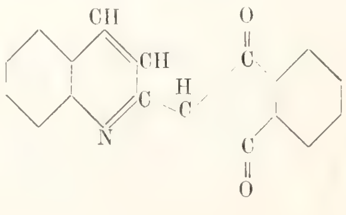
Mit Jodmethyl entsteht das in gelben Nadeln vom Fp. 133° kristallisierende Chinolinjodmethylat $C_9H_7N.CH_3J$.

2. Von homologen Chinolinen sind die aus Toluidinen erhältlichen o-, m-, p- und ana-Methylchinoline oder Toluchinoline zu erwähnen. Von den im Pyridinkern methylierten Derivaten zeichnen sich das α- und das γ-Methylprodukt, von denen das erstere auch Chinaldin, das letztere Lepidin genannt wird, durch reaktionsfähige CH_3-Gruppen aus.

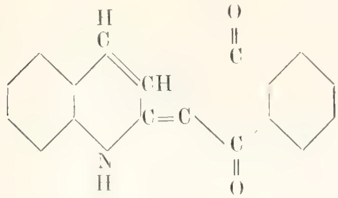
Chinaldin, darstellbar nach der Doebner-Millerschen Synthese, findet sich auch im Steinkohlenteer. Es ist eine bei 247° siedende Flüssigkeit, die in der Teerfarbenindustrie Verwendung findet.

Das Lepidin vom Kochpunkt 261° wird am besten durch Destillation des Alkaloids Cinchonin mit Aetzkali gewonnen.

Von den Halogenalkylaten des Chinaldins und Lepidins leiten sich schöne, aber unbeständige Farbstoffe ab, die bei der Einwirkung von Alkalien auf ein Gemenge dieser Salze mit Chinolin-Alkylhalogeniden entstehen. Sie heißen Cyanine resp. Isocyanine, und enthalten vielleicht einen gesprengten Pyridinring. Sie dienen zum Sensibilisieren photographischer Platten. Ein anderer, vom Chinaldin selbst derivierender, technisch wichtiger Wollfarbstoff ist das Chinolingelb, das Natriumsalz einer Disulfosäure des Chinophtalons.



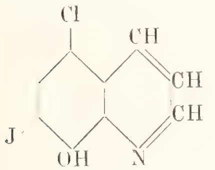
bezw.



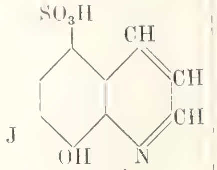
Chinophtalon

3. Von den sieben isomeren Phenylchinolinen zeichnen sich die α-, β- und γ-Derivate durch besonders starke Wirkung auf Protozoen (Infusorien, Amöben usw.) aus, während sie für Hefepilze und Bakterien nur wenig schädlich sind.

4. Oxychinoline: Sie zeigen den Charakter von Basen und Phenolen. Die im Benzolkern hydroxylierten, auch Chinophenole genannt, werden nach der Skraupschen oder Doebner-Millerschen Synthese leicht aus Aminophenolen erhalten. Technisch wichtige, hierher gehörige Produkte sind o-Oxychinolin, dessen Sulfat unter dem Namen Chinosol als ein sehr gut wirkendes Desinfiziens in den Handel gebracht wird, ferner die beiden Antiseptika: Vioform und Loretin, denen folgende Formeln zugeschrieben werden:

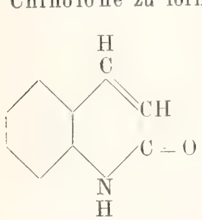


Vioform
= m-Jod-ana-chlor-o-oxychinolin

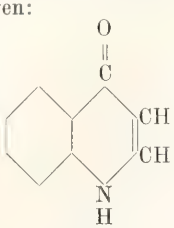


Loretin
= m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure.

Von den im Pyridinkern hydroxylierten Verbindungen seien als die wichtigsten das α- und das γ-Oxychinolin genannt. Ersteres wird auch als Carbostyril, letzteres als Kynurin bezeichnet. Beide Verbindungen sind, wie aus ihren Absorptionskurven im Ultraviolett hervorgeht, als Chinolone zu formulieren:



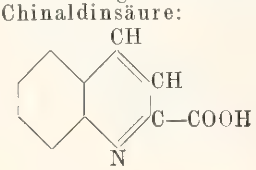
Carbostyril.



Kynurin.

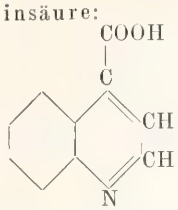
Carbostyril, Fp. 201°, bildet sich durch Wasserabspaltung aus o-Aminozimmtsäure, Kynurin durch Kohlendioxydabspaltung aus der im Hundeharn nach Fleischfütterung auftretenden Kynurensäure, einer γ-Oxychinolincarbonsäure.

5. Die wichtigsten Chinolincarbonsäuren sind Chinaldinsäure:



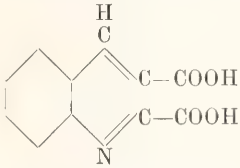
Fp. 156°,

Cinchoninsäure:



Fp. 253°

zu erhalten aus Cinchonin mit Permanganat und Akridinsäure = Chinolin-α-β-dicarbonsäure:

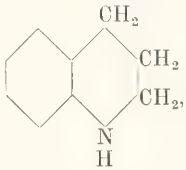


Zsp. 120—130°,

die bei der Oxydation des Akridins entsteht. Sie geht leicht unter Verlust von CO_2 in Chinolin-β-Carbonsäure (Fp. 273°) über. Von der Cinchoninsäure leitet sich das als Gichtmittel neuerdings empfohlene Atophan ab; es ist eine α-Phenylcinchoninsäure.

6. Von hydrierten Chinolinen beanspruchen die folgenden besonderes Interesse:

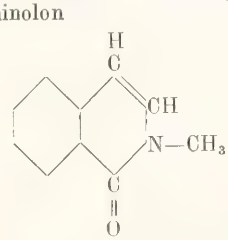
Das Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N_2$:



durch Reduktion von Chinolin mit Zinn- und Salzsäure leicht erhältlich, bildet ein stark basisches, farbloses Oel vom Sdp. 244°. Es besitzt größere physiologische Wirksamkeit als das Chinolin, wird aber nicht als Medikament verwendet.

Das o-Oxy-n-Aethyltetrahydrochinolin ist von historischem Interesse, weil es eines der ersten synthetisch gewonnenen Fieberheilmittel darstellt. Es wurde längere Zeit unter dem Namen Kairin A verwendet, jetzt ist es beinahe völlig verdrängt durch das Thallin oder p-Methoxytetrahydrochinolin, eine farblose, bei 42° schmelzende Base, deren Sulfat oder Tannat als stark temperaturherabsetzendes Mittel medizinisch angewandt wird.

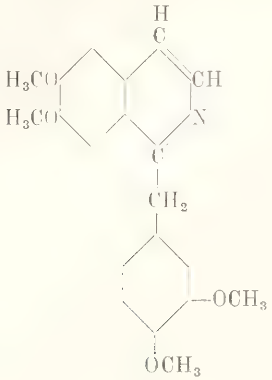
6b) Isochinolinderivate. 1. Isochinolin ist ein Bestandteil des gewöhnlichen Teerchinolins, aus welchem es als Sulfat isoliert werden kann. Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 240° und vom Fp. 23°. Sein Jodmethylat vom Fp. 159° liefert mit Ferricyankalium N-methylisochinolon



Das Isochinolin wurde früher zur Gewinnung

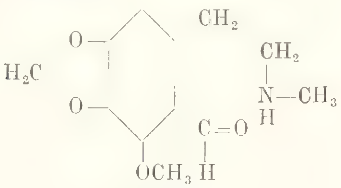
des sogenannten Chinolinrotes, eines schönen für die Sensibilisierung photographischer Platten geeigneten Farbstoffs verwendet, dessen Konstitution noch nicht feststeht.

2. Vom α-Benzylisochinolin, Fp. 55° leiten sich verschiedene Alkaloide ab, so das Papaverin, ein Tetramethoxy-α-benzylisochinolin folgender Konstitution

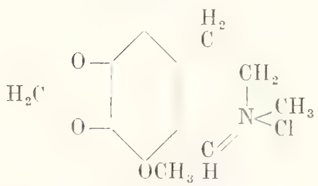


Papaverin.

3. Auf das Tetrahydroisochinolin, eine bei 233° siedende starke Base, lassen sich ebenfalls mehrere wichtige Alkaloide zurückführen, so das Narkotin und Hydrastin. Von diesen derivieren wiederum zwei interessante basische Verbindungen, die nur in Form ihrer Salze noch den Isochinolinring enthalten, während sie als freie Basen Aldehyde mit einer offenen Seitenkette repräsentieren, die ihrerseits eine endständige Aminogruppe trägt. Es sind dies a) Kotarnin, b) Hydrastinin.



Kotarninbase.



Kotarninhydrochlorid.

Das Hydrastinin hat dieselben Formeln, nur ohne die Methoxygruppe und wird gleich dem Kotarnin (Stypticin) als wertvolles blutstillendes Mittel medizinisch verwendet.

Literatur. ***A. Reissert,*** *Das Chinolin und seine Derivate. Braunschweig 1889. —* ***S. Metzger,*** *Pyridin-Chinolin 1885. —* ***Calm-Buchka,*** *Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Braunschweig 1889 bis 1891. —* ***W. Königs,*** *Studien über die Alkaloide. München 1880. —* ***Pictet-Wolffenstein,*** *Die Pflanzenalkaloide, II. Aufl., S. 77 bis 109, 1900. —* ***J. W. Brühl,*** *Chemie der sechsgliedrigen heterozyklischen Systeme, S. 366 bis 665 und 642 bis 705. Braunschweig 1899. —* ***V. v. Richter,*** *Organische Chemie, X. Aufl., Bd. II, S. 735ff. — Die Patentliteratur über Chinolin- und Isochinolinderivate ist zusammengestellt in* ***Winther,*** *Patente der organischen Chemie, Bd. I, S. 974 bis 999. Gießen 1908.*

W. König.

Chinone.

A. Die eigentlichen Chinone: 1. Kennzeichen. 2. Geschichte. 3. Konstitution. 4. Bildungsweisen. 5. Reaktionen. 6. Einzelne Chinone und ihre Derivate: a) o-Benzochinon. b) p-Benzochinon. c) Tolu-, Xylo- usw. Chinone. d) Naphtochinone. e) Phenanthrenchinon und Verwandte. f) Anthrachinon. B. Andere Verbindungen chinoider Struktur: 1. Chinoide Kohlenwasserstoffe. 2. Chinomethane (Methylenchinone) und Aurin-Farbstoffe. 3. Zweikernchinone. 4. Chinole, Chinitrole und Pyrone. 5. Fulgide. 6. Polychinoyle. 7. Thio- und Sulfochinone. 8. Chinonimine und die von ihnen abzuleitenden Farbstoffe. 9. aci-Nitrophenole.

A. Die eigentlichen Chinone.

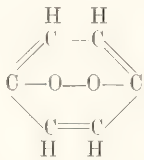
1. Kennzeichen. Als Oxydationsprodukte von Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen der Benzolreihe sind die Chinone nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung Verbindungen, die an Stelle zweier Wasserstoffatome, Hydroxyl- oder Aminogruppen des aromatischen Körpers zwei Sauerstoffatome enthalten. Das typische, eigentliche Chinon $C_6H_4O_2$, genauer p-Benzochinon, leitet sich vom Benzol C_6H_6 ab. Den Chinonen ist eine meist gelbe oder rote Farbe eigentümlich (ausgenommen die labile Modifikation des Ortho-Benzochinons, s. u.), sie bilden Kristalle und sind sublimierbar. Die leichtflüchtigen niederen Glieder der Para-Reihe reizen heftig Auge und Nase, färben die Haut braun, sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, leichter in heißem und in organischen Lösungsmitteln. Gegen reduzierende Agenzien wirken sie unter Uebergang in Hydrochinone oxydierend. Auch von Alkalien werden sie schnell verändert, nicht aber von sauren Oxydationsmitteln. Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit macht die Chinone zu einer der interessantesten Körperklassen.

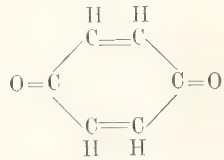
Das sogenannte Kampferchinon, ein Ortho-Diketon aus Kampfer, hat mit den Chinonen zwar einige äußere Merkmale, wie gelbe Farbe und Sublimierbarkeit, nicht aber die eigentümliche mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome und die daraus sich ergebenden chemischen Eigenschaften gemeinsam, trägt also den Namen Chinon zu Unrecht.

2. Geschichte. Ihren Namen haben die

Chinone nach der Chinasäure erhalten, aus der Woskresensky in Liebigs Laboratorium 1838 durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein zuerst das „Chinoyl" gewann. Den Namen Chinon an Stelle von Chinoyl schlug Berzelius vor. Wöhler verdankt man die erste eingehende Untersuchung des Chinons, die Reduktion zu Hydrochinon, die Auffindung des Chinhydrons usw. (1844). Im Jahre 1841 entdeckte Erdmann das Chloranil (Tetrachlorchinon). Weitere Kenntnisse der Chinonverbindungen vermittelten zunächst die Untersuchungen von A. W. Hofmann, Städeler, Stenhouse, Strecker, O. Hesse, Graebe u. a. Das Anthrachinon hätten schon 1836 Laurent und 1861 Anderson in Händen gehabt und mit verschiedenen Namen (Paranaphtalose, Anthracenuse, Oxanthracen, Fritzsche: Oxyphoten) belegt. Als dann im Jahre 1868 Graebe und Liebermann die Krappfarbstoffe Alizarin und Purpurin als Oxyverbindungen desselben Anthracenabkömmlings erkannt hatten, der auf Grund seiner mehr und mehr hervorgetretenen Verwandtschaft mit dem Chinon den Namen Anthrachinon erhielt, erfuhren diese Substanzen ausgedehnte Bearbeitung seitens zahlreicher Autoren. Die Darstellung des Alizarins war das erste Beispiel der künstlichen Bildung eines im Pflanzenreiche vorkommenden Farbstoffes. Chrysophansäure, Emodin und andere Pflanzenstoffe oder bekannte Umwandlungsprodukte solcher wie Coerulignon, Rufigallussäure wurden in die Klasse der Chinone eingereiht. Zugleich wurden die neben Anthracen im hochsiedenden Steinkohlenteeröl vorgefundenen Kohlenwasserstoffe in Chinone übergeführt. So erhielten Ostermayer und Fittig sowie Graebe 1872 das Phenanthrenchinon. Die neuere Literatur berichtet über eine Fülle von Reaktionen, von Derivaten und Verwandten der Chinone. Sie haben erhöhtes Interesse gewonnen, seit Graebe und Liebermann 1868, dann Witt, E. und O. Fischer sowie Nietzki großen Gruppen organischer Farbstoffe chinoide Struktur zugeschrieben haben, wodurch derselbe Zusammenhang zwischen der Farbnatur dieser Substanzen und ihren Atombindungsverhältnissen geschaffen wurde, wie er beim Alizarin und seinen Verwandten unverkennbar existierte. Die umfassendsten Versuchsreihen über Chinone und Chinoide haben in neuester Zeit Zincke sowie Willstätter mit ihren Mitarbeitern ausgeführt. Die von Willstätter angewandte Methode, mit neutralen Mitteln und in Abwesenheit von Wasser zu oxydieren, brachte mit dem o-Benzochinon eine Reihe neuer eigentlicher Chinone, einfacher Chinonimine und Zweikernchinone.

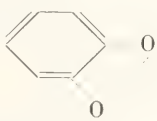
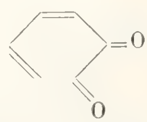
3. Konstitution. Die leichte Bildung des Chinons aus Benzolverbindungen und die leichte Rückbildung zu diesen bringt die Chinonformel von Graebe (1868) zum Ausdruck. Er betrachtet das Chinon als „ein Substitutionsprodukt des Benzols, indem zwei Atome Wasserstoff in der Art durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, daß jedes der letzteren durch eine Valenz mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, während sie durch ihre beiden übrigen Verwandtschaftseinheiten untereinander verbunden sind, wie es folgende Formel ausdrückt: $C_6H_4\left\{{O \atop O}\right\rangle$". Der Uebergang in Hydrochinon $C_6H_4\left\{{OH \atop OH}\right.$ wird dadurch einfach erklärt. Gegen diese „Superoxydformel" erhob Fittig 1873 Einwände, gestützt auf das Verhalten des Anthrachinons, dem er gleichzeitig mit Zincke die Formel eines Diketons $C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_4$ gab. Nach Fittig hat die Bindung der beiden Sauerstoffatome unter sich viel Unwahrscheinliches, es wird vielmehr „bei der Chinonbildung durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen eine zum Zusammenhalt des Moleküls überflüssige Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben". Petersen, der zuerst (1873) das bis dahin als Ortho-Verbindung geltende Hydrochinon als Para-Dioxybenzol ansprach, was im Jahre darauf durch Salkowski bewiesen wurde, gab daraufhin dem Fittigschen Gedanken durch Formel II Ausdruck. Zugleich ergab sich für die Graebesche Formel die Struktur I:





I. Superoxyd-Formel II. Diketon-Formel.

Die sonst noch aufgestellten Formeln (Kekulé, Scheid, Claus, O. Hesse) sind widerlegt worden. Die Formel II hat seither weitaus die meisten Anhänger gehabt. Man pflegt die in ihr enthaltene Bindungsweise als chinoide im Gegensatz zur benzoiden (I) zu bezeichnen. Ihr zufolge gehören die Chinone in das Gebiet der alicyklischen (hydroaromatischen) Körper. Für das Orthochinon ergeben sich ohne weiteres die Schemata:

 und 

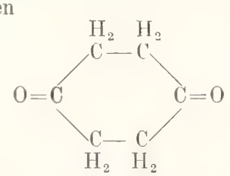
Superoxyd-Formel Diketon-Formel.

Metachinone sind nicht bekannt.

Da wo man ein m-Chinon erwarten sollte, erhält man ein p-Chinon-Derivat, z. B. bei der Oxydation von 1,3-Dioxynaphtalin statt eines 1,3-Naphtochinons 3-Oxy-1,4-Naphtochinon.

Das Problem der Chinonformel ist bis heute noch nicht endgültig entschieden. Offenbar können erst Ergänzungen unserer Anschauungen über die Bindungsverhältnisse in den Molekülen zwischen den beiden Ansichten vermitteln.

Als Gründe für die Graebesche Formel sind folgende geltend zu machen. Das Chinon ist ein Oxydationsmittel, es vermag z. B. Jod aus Jodwasserstoff abzuscheiden, freies Hydroxylamin zu zerstören und kann auf Grund dessen mit dem Wasserstoffsuperoxyd (und seinen organischen Abkömmlingen wie Acetyl-, Benzoylsuperoxyd) verglichen werden, wenn man diesem die Formel H.O.O.H zuerkennen will, während nach einer Diketonformel eine oxydierende Wirkung um so weniger zu erwarten ist, als p-Diketohexamethylen



eine solche Wirkung auch nicht in abgeschwächtem Grade zeigt. Bei dem Oxydationsvorgang wird Chinon seinerseits reduziert zu Hydrochinon, einer unzweifelhaften Benzolverbindung. Ueberträgt man molekularen Wasserstoff mit Hilfe von kolloidalem Palladium an das Chinon, so wird genau das 1 Mol. Wasserstoff entsprechende Gasvolumen absorbiert, während die Diketonformel mit ihren beiden Aethylenbindungen eine Absorption von 2 Mol. erwarten ließe. Das Produkt ist auch hier Hydrochinon. Bei der Superoxydformel bleibt die Annahme einer jedesmaligen Bindungsverschiebung bei dem mit Leichtigkeit erfolgenden Uebergang von der Benzol- in die Chinonreihe und umgekehrt erspart.

Zugunsten der Diketonformel ist anzuführen, daß das Chinon Ketonnatur offenbart, indem es ein Monoxim (I und II) und ein Dioxim (III), ferner ein Mono- und ein Disemicarbazon liefert:



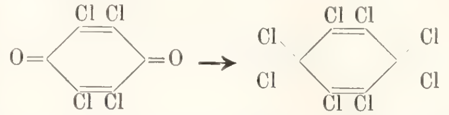
Chinonoxim — Nitrosophenol

tautomer



Chinondioxim.

Eine Formulierung nach der Superoxydformel mit einer -N.O- bezw. -N.N-Brücke ist zwar möglich, aber recht unwahrscheinlich. — Ein wichtiges Argument war bei Aufstellung seiner Formel für Graebe die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Tetrachlorchinon, nämlich die Bildung von Perchlorbenzol C_6Cl_6 an Stelle des nach der Diketonformel zu erwartenden C_6Cl_8, so daß jedes O durch nur 1Cl ersetzt schien. Später aber wurde als Produkt derselben Reaktion das Chlorid C_6Cl_8 aufgefunden, welches allerdings leicht sekundär unter Abspaltung von Chlor in C_6Cl_6 übergeht. Es hatte also (wie in Ketonen) Austausch von O gegen 2Cl stattgefunden — ein Vorgang, der sich ohne Schwierigkeit umkehren ließ:

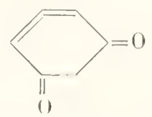


Eine starke Stütze der Diketonformel ist ferner die Synthese des Dimethylbenzochinons oder Xylochinons aus Diacetyl:

$CH_3.CO.CO.CH_3$ + $CH_3.CO.CO.CH_3$ → $CH_3.C(OH).CO.CH_3$ | $CH_2.CO.CO.CH_3$ (Dimethylchinogen)

→ $CH_3.C.CO.CH$ ‖ ‖ $HC.CO.C.CH_3$ + $2H_2O$

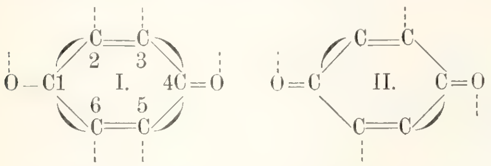
Als Ketone erwiesen sich Phenanthrenchinon und seine Verwandten auch durch ihre Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Salzen zu verbinden und aus diesen Bisulfitverbindungen sich leicht wieder abscheiden zu lassen. — Ebensogut wie o- und p-, könnten nach der Superoxydformel auch m-Chinone existieren; formuliert man aber ein Metachinon nach der Diketonformel:



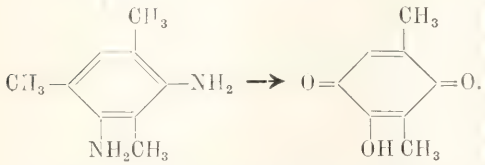
so erscheint die Beständigkeit einer solchen Verbindung nach allen Erfahrungen von vornherein fraglich. — Man hat erkannt, daß die Farbe in organischen Verbindungen aufs engste zusammenhängt mit ganz bestimmten Anordnungen von Doppelbindungen, mit chromophoren Gruppen. Eine solche Anordnung findet sich in der Diketonformel vor. Die Gruppierung im Benzolmolekül bedingt keine Farbe. Auf die Frage, warum Chinon farbig, Hydrochinon aber farblos ist, vermag die Superoxydformel keine Antwort zu geben. — Als Vertreter der hydroaromatischen Substanzen erweist sich das Chinon durch seine Vereinigung mit Brom zu blaßgelbem Di- und farblosem Tetrabromchinon — Anlagerungsprodukten, die aus echten aromatischen Verbindungen nicht zu erwarten sind. — Die dem Chinon entsprechende Schwefelverbindung hat man aus Dithiohydrochinon nicht darstellen können. Bei der Neigung der Merkaptane in Disulfide überzugehen, die den Superoxyden ganz analog sind, spricht das Fehlschlagen dieser Versuche ebenfalls nicht zugunsten der Formel von Graebe. Er selbst hat später die Meinung geäußert, daß die Atome des Chinons bei Umsetzungen je nach dem einwirkenden Körper beide Lagerungen annehmen könnten, ähnlich wie die Atome des Chinonoxims, das auch als Nitrosophenol zu reagieren vermag (Tautomerie). Da das o-Benzochinon (s. unten) in

zwei Modifikationen auftritt, so lag es nahe, der einen diese, der anderen jene der oben für das o-Benzochinon mitgeteilten Formeln zuzuerkennen (Desmotropie).

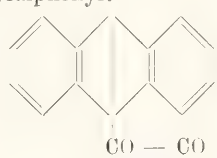
Unter Zugrundelegung der Diketonformel hat Thiele seine Theorie der Partialaffinitäten (vgl. den Artikel „Valenzlehre") auf das Chinon angewendet. Seine Formulierung (I) bringt zum Ausdruck, daß Addition sowohl an den Sauerstoff- wie an den Kohlenstoffatomen 2, 3, 5 und 6 eintritt, und weist einige Vorzüge für die Erklärung von Additionserscheinungen auf. Nach Posner werden die Additionsvorgänge besser durch das Schema II erläutert, in dem zwei Paare konjugierter Doppelbindungen sind.



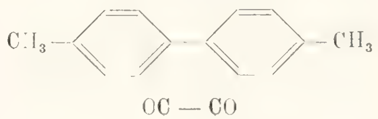
4. Bildungsweisen. Chinone erhält man durch Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen mit Chromsäure, Chlorchromsäure oder Chromylchlorid. Manche Mono- und Di-Substitutionsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe werden schon durch gelindere Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Braunstein mit Schwefelsäure, Silberoxyd u. a. in Chinone verwandelt. Die Neigung zur Bildung von Chinonen ist so groß, daß sonst sehr feste Kohlenstoffbindungen gelöst werden, z. B. beim Benzidin $H_2N.C_6H_4—C_6H_4.NH_2$, das über farbige Zwischenprodukte in Benzochinon, und beim Diamidomesitylen, das in Oxyxylochinon übergeht (von dem man geglaubt hatte, es sei Mesitylenchinon, also ein Metachinon):



Sind die zu erwartenden Chinone unbeständig, so kann man sie durch Behandlung der Benzolderivate mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd in indifferenter Lösung (Aether) gewinnen (Willstätter). Die im vorigen Kapitel erwähnte Kondensation des Diacetyls zu Xylochinon hat sich auf einige Homologe des Diacetyls ausdehnen und zur Synthese von alkylierten und arylierten p-Benzochinonen wie Durochinon (Tetramethylchinon), p-Diphenylchinon verwerten lassen (v. Pechmann). Aehnlich dieser Synthese ist der Ringschluß von alkylierten Oxalessigestern zu p-dialkylierten Dioxychinonen (Fichter). Die Einführung der .CO.CO. gruppe des Oxalylchlorids in aromatische Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Aluminiumchlorid und damit die Synthese von Orthochinonen gelingt in bestimmten Fällen (Liebermann), z. B. beim Anthracen und p,p-Dimethyldiphenyl:



Aceanthrenchinon



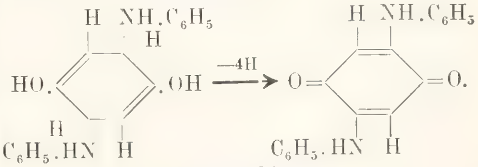
p,p-Dimethylphenanthrenchinon.

Zu verschiedenen Abkömmlingen des Anthrachinons führt die Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit Phenol und Dioxybenzolen (v. Baeyer):

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}O + H_2C_6H_2(OH)_2 = C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}C_6H_2(OH)_2 + H_2O.$$

Andere speziellere Synthesen und Darstellungsmethoden werden bei den einzelnen Chinonen besprochen.

5. Reaktionen. Die Wasserstoffatome der Chinone lassen sich durch Halogene substituieren. Aetzkali vermag Halogen gegen Hydroxyl auszutauschen und salzbildende Oxychinone zu liefern. Nitro-, Sulfo-, Aminogruppen, Alkohol-, Phenol-, Merkaptanreste lassen sich ebenfalls direkt oder auf Umwegen an die Stelle der Wasserstoffatome einführen. Bemerkenswert ist bei der Einwirkung von Anilin und anderen Aminen auf Chinone die Entstehung von Substitutionsprodukten, die durch Oxydation intermediärer, nach Posners Formel (s. o.) zu erwartender Anlagerungs-(Hydrochinon-)Verbindungen entstanden zu denken sind, z. B.:



Dianilinochinon

Die Gesamtgleichung lautet dementsprechend
3 Chinon + 2 Anilin = 1 Dianilinochinon + 2 Hydrochinon.

Unter gewissen Bedingungen vermag der Wasserstoff im Chinonkern mit dem Hydroxyl des Benzhydrols und ähnlicher Alkohole

als Wasser auszutreten; die farbigen Kondensationsprodukte haben noch Chinoncharakter.

Reduzierende Mittel wirken auf Chinone mit Leichtigkeit ein unter Bildung von farblosen Hydrochinonen (p) bezw. Brenzkatechinen (o) oder von tiefgefärbten, metallisch glänzende Kristalle bildenden Chinhydronen. Die Chinhydrone sind Zwischenprodukte auf dem Wege vom Chinon zum Hydrochinon und umgekehrt. Sie entstehen auch beim Vermischen von Chinonen und Hydrochinonen.

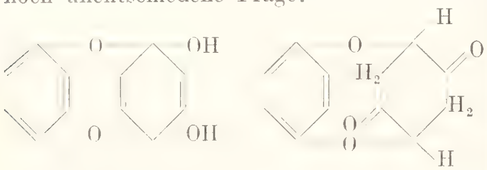
$2\,C_6H_4O_2 \xrightarrow{4H} 2\,C_6H_4(OH)_2$

Chinon ↓ 2H — 2H ↓ Hydrochinon Dioxybenzol

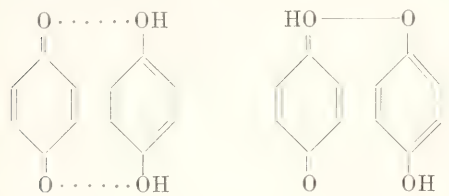
$C_6H_4(OH)_2 . C_6H_4O_2$

Chinhydron

Die Art der Verknüpfung der beiden Moleküle zu denen des Chinhydrons ist eine noch unentschiedene Frage:



I. Nach Jackson II. Nach Posner



III. Nach Willstätter IV. Nach M. M. Richter.

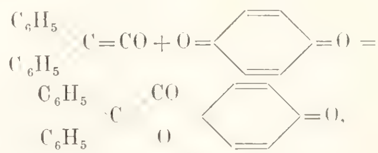
Jackson faßt die Chinhydrone als Hemiacetale (I) auf. Nach Willstätter erklärt diese und Posners Formel (II) nicht die Farbtiefe und die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone. Er sowie Urban sehen Partialvalenzen (III) als Ursache der Addition an, da sowohl die Chinone an den Sauerstoffatomen wie die Phenole an den Hydroxylgruppen bei vielen Additionsreaktionen Partialaffinität bekunden. Während Schlenk und Michael es ablehnen, die Vereinigung der beiden Moleküle durch Valenzstriche wiederzugeben, sucht M. M. Richter alle Eigenschaften der einfachen Chinhydrone mit einer Formel (IV) zu erklären, in welcher der Sauerstoff vierwertig erscheint. Die Anwendung einer solchen Formulierung auf analoge Verbindungen stößt aber nach A. Knorr auf Widersprüche.

Ebenso wie die ihnen zugehörigen Hydrochinone vermögen die Chinone auch andere Phenole zu tiefgefärbten Verbindungen zu addieren.

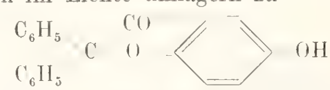
Der einfachste Fall ist die Kombination von p-Benzochinon (1 Mol.) mit Phenol (2 Mol.) zu Phenochinon. Die Phenochinone vermögen noch wie die Phenole Salze zu bilden. Die aufgestellten Formeln schließen sich denen der Chinhydrone an. Indessen hat man in neuester Zeit eine Reihe von Phenochinonen kennen gelernt, in denen das Verhältnis der Chinon-Sauerstoffatome zu Phenol-Hydroxylen durch andere Zahlen dargestellt wird und für welche Strukturformeln aufzustellen müßig erscheint. Durch negative Gruppen wird die Chinhydronbildung erschwert; p-Tetrachlorchinon liefert kein Chinhydron mehr. Den Chinhydronen analog sind die Chinon-Diamine aus Chinonen und p-Diaminen. Auch hier gibt es neben den Verbindungen normaler Zusammensetzung (1 : 1) andere, z. B. ein blaues Produkt aus 5 Mol. Chinon mit 2 Mol. p-Phenylendiamin. Die Addierbarkeit erstreckt sich ferner auf anorganische Säuren und Metallhaloide. So gibt Benzochinon mit Zinnchlorid in Benzollösung die roten Salze $C_6H_4O_2 . SnCl_4 . C_6H_6$ und $C_6H_4O_2 . SnCl_4$, Phenanthrenchinon mit Schwefelsäure ein rotes Monosulfat, mit Zinn- und Aluminiumchlorid grüne, mit Mercuri- und Ferrichlorid rote Verbindungen, die durch Wasser wieder gespalten werden. Selbst mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vermag Chloranil tiefgefärbte chinhydronartige Verbindungen einzugehen, die zum Teil beim Erkalten des Schmelzflusses der Komponenten wieder auseinandergehen. Die unbeständigen Verbindungen aromatischer tertiärer Amine mit Chinonen (1:1) sind meist tiefblau. Bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart eines Kondensationsmittels entstehen aus Chinonen und Phenolen (1:1) farblose Oxyhydrochinonäther, z. B.

$$C_{10}H_6O_2 + C_6H_3(OH)_3 = C_{16}H_5(OH)_2 . O . C_6H_3(OH)_2.$$

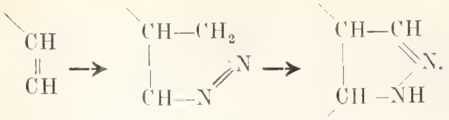
Diphenylketen addiert sich (um so leichter, je weniger Substituenten am Chinonkern sind) zu β-Lactonen:



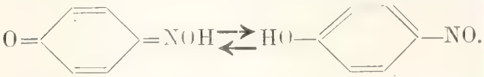
die sich im Lichte umlagern zu



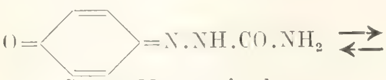
und bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Chinomethane (s. u.) übergehen. Durch Anlagerung eines zweiten Keten-Moleküls entsteht ein Dilacton, das beim Erhitzen ein Chinodimethan gibt. Diazomethan wird von den Kohlenstoff-Doppelbindungen in Chinonen unter Bildung eines hydrierten Pyrazolabkömmlings addiert:



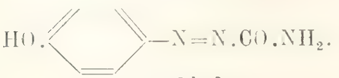
Schützt man Hydroxylamin, Hydrazin u. dgl. vor der Oxydationswirkung der Chinone, indem man sie nicht als freie Basen, sondern als Salze bezw. Acylverbindungen zur Anwendung bringt, so kondensieren sie sich mit den Chinonen, die sich dadurch als Diketone erweisen. Die Chinonmonoxime sind tautomer mit den Nitrosophenolen:



Für die Nitrosoformel sprechen die Bildungsweise aus Phenolen und salpetriger Säure sowie die Oxydierbarkeit zu Nitrophenolen, für die Oximformel die Entstehung aus Chinonen und Hydroxylaminchlorhydrat, die Bildung von Dioximen und die Fähigkeit, Oximäther zu geben. Die Dioxime lassen sich zu Dinitroso- und Dinitro-Verbindungen oxydieren. Die Dioxime der o-Chinone vermögen unter Wasserverlust in Furazanderivate überzugehen. Auch das Semicarbazon, die Amidoguanidinverbindung und andere Hydrazone reagieren in mancher Beziehung tautomer:



Chinon-Monosemicarbazon

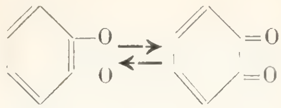


Oxyazoverbindung

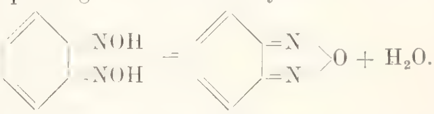
Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzochinon und seine nächsten Verwandten verläuft sehr verwickelt. Phenanthrenchinon- und Anthrachinon dagegen reagieren mit Phenylmagnesiumjodid in normaler Weise als Diketone unter Bildung von Ketoalkoholen und Pinakonen.

6. Einzelne Chinone und ihre Derivate.

6a) o-Benzochinon. Oxydiert man Brenzkatechin in ätherischer Lösung mit trockenem Silberoxyd, so hinterläßt diese — je nach Konzentration und Schicht grüne bis rote — Lösung beim Verdunsten das o-Benzochinon in farblosen, mikroskopischen Prismen. Sie gehen binnen wenigen Minuten in eine rote Modifikation über, die in Täfelchen kristallisiert. Löst man diese beständigere Form auf, so verwandelt sich ein kleiner Teil rückwärts in die farblose, welche bei starker Kühlung auskristallisiert. Auch die roten Kristalle sind unbeständig; sie zersetzen sich innerhalb eines Tages und schmelzen unscharf (60—70°). Der farblosen Modifikation schreibt Willstätter die benzoide Superoxydformel, der roten die chinoide Diketonforme zu:

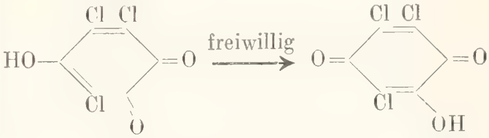


Beide Formen gleichen dem p-Chinon in der Oxydationswirkung. Sie bräunen die Haut und machen aus Jodkalium Jod frei. Schweflige Säure reduziert zu Brenzkatechin. Es scheint aber eine Besonderheit der o-Chinone (vgl. β-Naphtochinon) zu sein, daß sie nur wenig flüchtig und fast geruchlos sind. Chlorwasserstoff lagert sich an O-Benzochinon an und es entstehen die beiden möglichen Chlorbrenzkatechine nebeneinander. Das aus o-Dinitrosobenzol und Hydroxylamin dargestellte Dioxim des o-Benzochinons ist gelb und geht leicht unter Wasserabspaltung in weißes Phenylenfurazan über:



Tetrachlor- und Tetrabrom-o-chinon erhält man durch Oxydation der tetrahalogenierten Brenzkatechine in tiefroten Kristallen. Während Chinhydrone des o-Chinons und der Monochlor-o-chinone nicht beobachtet worden sind, hat man aus Dichlor- und Tetrabrom-o-chinon mit den zugehörigen Brenzkatechinen in schwarzen Nädelchen kristallisierende Verbindungen erhalten (Gegensatz zur p-Reihe).

Wird 1,2,4-Trioxybenzol mit Silberoxyd behandelt, so entsteht nicht Oxyorthochinon, sondern gelbes Oxyparachinon. Die Unbeständigkeit der o-chinoiden Struktur gegenüber der p-chinoiden zeigt sich an einer von Zincke und Schaum erhaltenen Substanz:

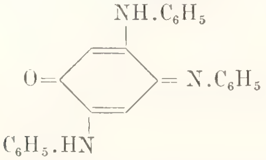


rot, o-chinoid — gelb, p-chinoid.

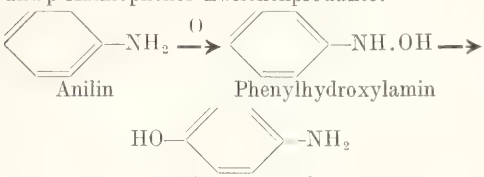
6b) p-Benzochinon ist das gewöhnliche, am längsten bekannte Chinon. Es entsteht durch Oxydation des Hydrochinons (Wöhler) und bildet sich deshalb auch bei der Oxydation der Körper, die bei anderen Zersetzungen Hydrochinon liefern. So erklärt sich seine Entstehung aus Chinasäure (Woskresensky), aus Arbutin (Strecker), Kaffeegerbsäure und den Blättern der Kaffeepflanze, Stechpalme, Eiche, Ulme, Esche, des Epheus usw. (Stenhouse), also von Pflanzen, die Gerbsäure enthalten (Knop), sowie bei Gärung frischen Grases (Emmerling) und beim Trocknen von Rübenblättern (v. Lippmann). Ergiebigere Quellen sind außer Hydrochinon Anilin, Benzidin, p-Phenylendiamin, p-Phenolsulfosäure und

Chinit, für welche Chromsäure das geeignete Oxydationsmittel ist. Silberoxyd sowie die elektrolytische Oxydation führen auch Benzol in Chinon über. Zur Darstellung des Chinons oxydiert man nach Nietzki Anilin mit Natriumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte.

Ganz von den Bedingungen der Oxydation des Anilins hängen die Zwischenprodukte auf dem Wege zum Chinon ab. Beim Verfahren von Nietzki tritt zuerst Anilinschwarz (s. unten: Chinonimine) auf. Eisenchlorid liefert in der Wärme und in schwach saurer Lösung neben Anilinschwarz Dianilinochinon (s. oben: Reaktionen), Persulfat in neutraler Lösung Dianilinochinonmonimin, Bromat in essigsaurer Lösung das isomere Aminoanilinochinonmonoanil; beide Verbindungen setzen sich mit noch vorhandenem Anilin zu Dianilinochinonmonoanil



um, das sich deshalb neben den genannten findet und auch bei der Oxydation mit Natriumsuperoxyd oder mit Luft im Sonnenlicht auftritt. Mit Bleisuperoxyd erhält man Aminoanilinochinondianil $C_{24}H_{20}N_4$. Bei Einwirkung von freier unterchloriger Säure sind Phenylhydroxylamin und p-Aminophenol Zwischenprodukte:

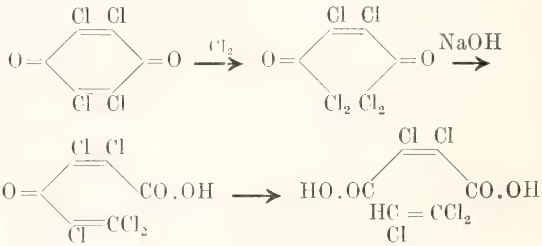


p-Aminophenol.

Das p-Benzochinon bildet gelbe monokline Prismen, läßt sich leicht sublimieren, riecht durchdringend chlorähnlich und ist giftig. Seine Lösung färbt die Haut braun. Es ist für sich sehr beständig, wirkt aber gegen viele organische Verbindungen als Oxydationsmittel. Z. B. erzeugt es andere Chinone aus ihren Hydrochinonen, selbst dabei in Hydrochinon übergehend. Auf die Oxydation von HJ zu J, von $TiCl_3$ zu $TiCl_4$ und von $SnCl_2$ zu $SnCl_4$ hat man quantitative Bestimmungsmethoden für Chinon gegründet. Mit Hilfe der Oxydation von Hydrocörulignon zu den blauen Nadeln des Cörulignons lassen sich noch sehr geringe Mengen Chinon nachweisen, ebenso durch die Bläuung von Guajakharztinktur. Von konzentrierter Salpetersäure wird Chinon zu Oxalsäure und Kohlensäure, von Silberperoxyd zu Maleïn-, Ameisen-, Kohlensäure, durch den elektrischen Strom zu Maleïn-, Bernstein-, Ameisen-, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethylenoxyddicarbonsäure und Traubensäure oxydiert.

Die Abkömmlinge des Chinons sind überaus zahlreich, weil sich die Wasserstoffatome in seinem Molekül durch andere Atome und Gruppen austauschen, wei sich die verschiedensten Verbindungen an das Molekül anlagern lassen und weil seine Sauerstoffatome die Vermittler einer großen Reihe von Kondensationen sind.

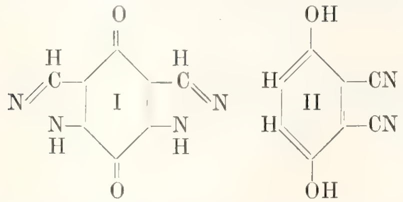
Von den Substitutionsprodukten sind die chlorhaltigen schon früh bekannt geworden, da sie einerseits durch Oxydation und gleichzeitige Chlorierung (mit Chlorgas, Kaliumchlorat und Salzsäure, Chromylchlorid) aus fast allen Körpern, die Chinon liefern, andererseits durch Oxydation chlorhaltiger Benzolverbindungen entstehen. Man kennt Mono-, Di- (3 verschiedene), Tri- und Tetrachlorchinon mit zahlreichen Abkömmlingen. In dem zuerst aus Chlorisatin mit Chlor erhaltenen Chloranil glaubte man reines Tetrachlorchinon vor sich zu haben. Die goldgelben Blättchen enthalten aber noch Trichlorchinon, das sich auf dem Umwege über die (gechlorten) Hydrochinone vom Tetrachlorchinon trennen läßt. Zweckmäßig, mit hohem Gehalt an Tetrachlorchinon, stellt man Chloranil aus p-Nitranilin, Kaliumchlorat und Salzsäure, Reduktion des entstandenen 1,2,6,4-Dichlornitranilins und Weiteroxydation des Dichlor-p-phenylendiamins dar. Es wird als Oxydationsmittel zur Bildung von Farbstoffen verwendet. Mit Kalilauge behandelt, geben Tetra- und Trichlorchinon dieselbe Verbindung, chloranilsaures Kalium $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$, in Form dunkelroter schwerlöslicher Nadeln. Die zugehörige Chloranilsäure ist Dichlordioxychinon. Auch die entsprechenden Bromverbindungen sind bekannt. Ferner gibt es Nitro-, Amino-, Oxy-, Sulfo-Chinone sowie Chinoncarbonsäuren. Die leicht zugängliche Nitranilsäure ist Dinitrodioxychinon. Mit Anilin bildet Chinon das schon genannte Dianilinochinon. Von Interesse ist folgender Uebergang vom Chloranil zur aliphatischen Reihe:



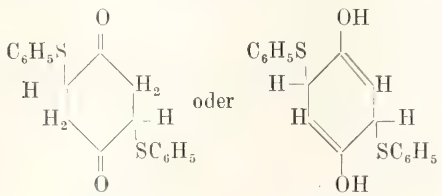
Dichlormaleinsäure
+ Trichloräthylen.

Wie erwähnt wurde, lagert Chinon nicht nur naszierenden und molekularen Wasserstoff an, sondern entnimmt ihn auch anderen Verbindungen, dabei in Chinhydron und weiter in Hydrochinon übergehend. Chlor-

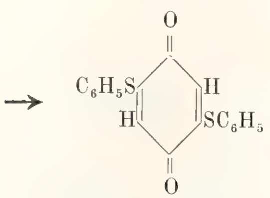
wasserstoff gibt mit Chinon Chlorhydrochinon unter anfänglicher Abscheidung von Chinhydron. Die Erklärung dieser Reaktion ist strittig. Analog gibt Acetylchlorid Chlorhydrochinondiacetat. Kaliumsulfit verwandelt Chinon in Hydrochinonsulfosäure. Chlor und Brom werden bei Abwesenheit von Feuchtigkeit zu Di- und Tetrahalogen-Chinonen addiert. Ganz ähnlich lagern sich zwei Moleküle Diazomethan an die Aethylenbindungen an (I); Blausäure gibt Dicyanhydro-



chinon (II). Das einfachste Phenochinon (s. o.: Reaktionen), prächtige rote Nadeln mit grünem Reflex, gibt ein tiefblaues Natriumsalz $C_6H_4(OC_6H_5)(ONa)_2$, enthält also zwei freie Hydroxyle. Das einfache Chinhydron bildet metallglänzende grüne, im durchfallenden Lichte rotbraune, lange Prismen, die beim Kochen mit Wasser in flüchtiges Chinon und unflüchtiges Hydrochinon zerfallen. Das Thiophenochinon aus Chinon und Thiophenol läßt sich zu Dithiophenylchinon oxydieren — ein Vorgang, aus dem Posner seine Phenochinon- und Chinhydron-Formel (s. o.) hergeleitet hat:



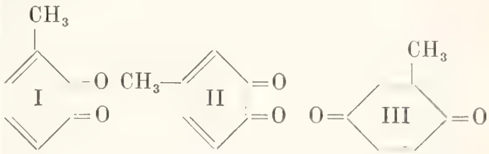
Keto- Enol-
Form des Thiophenochinons



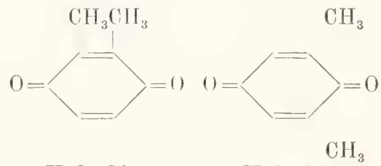
3,6-Dithiophenylchinon.

Das Monoxim des Chinons ist mit Nitrosophenol tautomer, wie schon erwähnt wurde. Die Verfolgung der mannigfaltigen Reaktionen, die das Chinon mit allen möglichen anorganischen und organischen Verbindungen gibt, wird meist erschwert durch die leichte Veränderlichkeit der Produkte und den selten einheitlichen Reaktionsverlauf, während dessen die oxydierende, anlagernde und austauschende Wirkung des Chinons zur Geltung kommen kann.

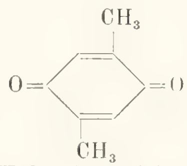
6c) Tolu-, Xylo-usw. Chinone. Diese Chinone leiten sich von den Homologen des Benzols ab, gleichen dem Benzochinon sehr und haben wie dieses viele Abkömmlinge. Von den theoretisch möglichen Toluchinonen



ist die p-Verbindung (III) schon länger bekannt. Die o-Toluchinone (I und II), deren Dioxime durch Reduktion der zugehörigen Dinitrosotoluole vor ihren Chinonen dargestellt wurden, sind erst durch die zum o-Benzochinon führende Oxydationsmethode zugänglich geworden. Sie bilden rote Kristalle; von einer farblosen Form finden sich nur bei I Andeutungen; beide o-Chinone gehen beim Belichten in gelbe kristallisierte dimere Produkte über. An Xylochinonen sind die drei denkbaren p-Chinone



o-Xylochinon m-Xylochinon

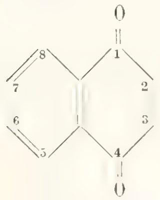


p-Xylochinon, Phloron

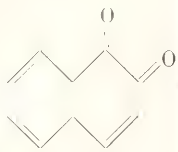
bekannt, von den o-Chinonen ebenfalls eins als solches (1,2-Dimethylchinon 4,5), das andere (1,3-Dimethylchinon 4,5) in Form von Verbindungen. Das aus Diaminomesitylen durch Oxydation entstehende und zum m-Xylochinon gehörende Oxyxylochinon ist ein höchst empfindliches Reagens auf Alkali. Das p-Xylochinon ist aus Diacetyl synthetisch gewonnen worden (s. o. 3: Konstitution). Als Phloron hat man es aus dem Kresol des Steinkohlenteers und aus Buchenholzteer zuerst dargestellt. Von den höheren Homologen seien nur noch das Thymochinon (p-Methyl-isopropyl-p-chinon, Thymoïl) erwähnt, das aus Thymol und seinen Derivaten sowie aus Carvacrol entsteht, sich im ätherischen Oel von Monarda fistulosa findet und am Lichte allmählich in Bithymochinon übergeht, sowie das Durochinon (Tetramethylchinon), das u. a

synthetisch aus Acetylpropionyl hervorgegangen ist.

6d) Naphtochinone. Vom Naphtalin kennt man zwei der drei möglichen Einkernchinone:

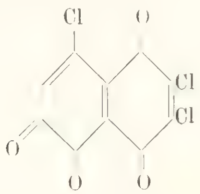


und

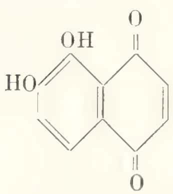


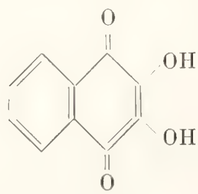
α-Naphtochinon β-Naphtochinon

Die Sauerstoffatome müssen sich an demselben Ring befinden, weil in beiden Fällen unter den Oxydationsprodukten Phtalsäure ist. Naphtalin gibt mit Chromsäure α-Naphtochinon, das auch aus Mono- und 1,4-Disubstitutionsprodukten zu erhalten ist. β-Naphtochinon wird aus 1,2-Aminonaphtol dargestellt. Als p-Chinon ist α-Naphtochinon gelb, flüchtig und vom Geruch des p-Benzochinons, β-Naphtochinon dagegen als o-Chinon rot, unflüchtig, geruchlos und leichter zersetzlich. o- und β-Naphtochinon zugleich ist das Tetrachlor-α, β^1-Naphtodichinon



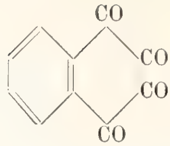
Das aus 1,5- oder 1,8-Dioxynaphtalin entstehende 5-Oxy-α-Naphtochinon ist identisch mit Juglon, einem Körper, der durch Oxydation des Hydrojuglons (Trioxynaphtalin) aus den grünen Teilen des Walnußbaumes gewonnen wird und die Haut tief gelbbraun färbt. Es läßt sich zu 3-Oxyphtalsäure oxydieren. Das 2-Oxy-α-Naphtochinon, die „Naphtalinsäure“, ist tautomer mit 4-Oxy-β-Naphtochinon. Die stark farbigen Dioxynaphtochinone





Naphtazarin und Isonaphtazarin,

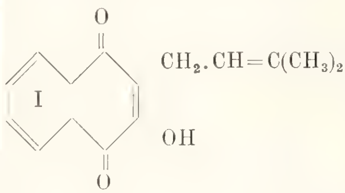
die dem Alizarin nahestehen, und die Trioxynaphtochinone sind für die Farbtechnik von Wichtigkeit. Isonaphtazarin läßt sich zu dem farblosen Tetraketon

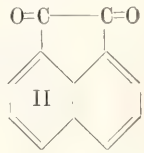


oxydieren. Vom Naphtochinon leitet sich noch ein als Grönhartin, Taigusäure oder Lapachol (I) bezeichnetes Naturprodukt aus dem „Grünherz“ (Greenhart, von Surinam) und dem Taigu-, Lapacho- (Südamerika) und Bethabarraholz (Westküste von Afrika) ab.

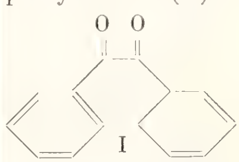
2,6-Naphtochinon findet sich als Zweikernchinon bei diesen erwähnt.

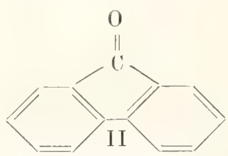
Ein Chinon, das den Naphtalinkern enthält, ist das Acenaphtenchinon (II).





6e) Phenanthrenchinon und Verwandte. Das Phenanthrenchinon (I) ist wie andere o-Chinone geruchlos und unflüchtig, aber unzersetzt destillierbar und auch gegen konzentrierte Schwefelsäure beständig. Die Lösung der orangegelben Nadeln in Eisessig ist in Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure ein Reagens auf (thiotolenhaltiges) Toluol nach Laubenheimer; es tritt eine blaugrüne Färbung auf. Bei der Oxydation gibt es Diphensäure, bei der Zinkstaubdestillation Phenanthren, bei der Destillation über Bleioxyd Fluorenon=Diphenylenketon (II).



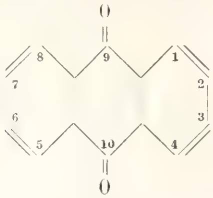


Als o-Diketon vermag es mancherlei Kondensationen einzugehen und sich mit Alkalibisulfiten zu verbinden. Das Dioxim gibt ähnlich dem o-Benzochinondioxim ein Furazanderivat.

Verwandte des Phenanthrenchinons hat man aus den Kohlenwasserstoffen erhalten, die neben Phenanthren aus den hochsiedenden Destillaten von Teeren und Harzen isoliert worden sind. Es seien nur genannt:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{r} C_6H_4.CO \\ | \quad\;\; | \\ CH_3{-}C_6H_2.CO \\ | \\ C_3H_7 \end{array} & \begin{array}{c} C_6H_4\,.\,CO \\ | \quad\;\; | \\ C_{10}H_6.CO \end{array} & \begin{array}{c} C_{10}H_6{-}CO \\ | \quad\;\; | \\ C_{10}H_6.CO \end{array} \\ \text{Retenchinon} & \text{Chrysochinon} & \text{Picenchinon} \end{array}$$

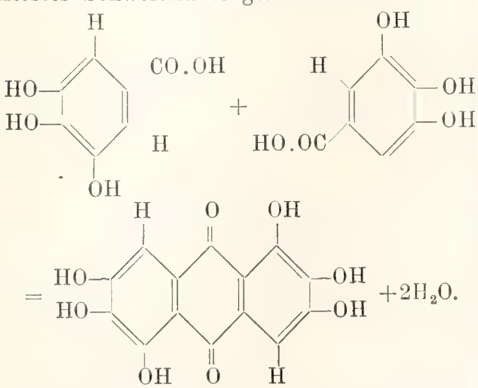
6f) Anthrachinon. Technisch am wichtigsten ist das Anthrachinon mit seinen



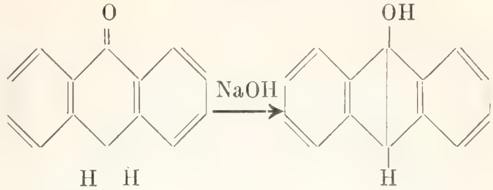
Abkömmlingen. Es wird mit Chromsäure aus dem im hochsiedenden Steinkohlenteer vorkommenden Anthracen dargestellt. Synthetisch bildet es sich bei der Destillation von benzoësaurem Kalk neben viel Benzophenon, beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure und auch bei der Destillation von Benzoësäure mit Phosphorpentoxyd, aus Phtalylchlorid + Benzol mit Hilfe von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid:

$$C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} + C_6H_6 \; C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4 + 2HCl$$

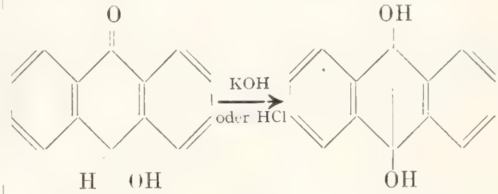
Phtalsäureanhydrid und Phenole (1:1 Mol.) lassen sich zu Oxyanthrachinonen und ihren Homologen kondensieren (s. o.: Bildungsweisen). Dioxyanthrachinone werden ebenfalls gebildet durch Behandeln von m-Oxybenzoesäuren mit Vitriolöl. Auch die seit 1836 bekannte Bildung der Rufigallussäure beim Erhitzen von Gallussäure mit konzentrierter Schwefelsäure gehört hierher:



Anthrachinon bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 285° und siedet bei 382°. Einige Abweichungen seiner Reaktionen von denen anderer p-Chinone kann man durch die Stellung des Chinonkerns zwischen zwei Benzolkernen erklären, an deren Bindungen die chinoide mitbeteiligt ist, wodurch sie stabiler wird. So wird Anthrachinon nicht von schwefliger Säure reduziert. Auch gegen Alkali ist es beständig. Der Oxydation leistet es starken Widerstand im Gegensatz zum Phenanthrenchinon. Reduktion mit Zinn in saurer Lösung führt zu Anthron, mit Zinkstaub in alkalischer Lösung zu Anthrahydrochinon. Diese Produkte haben Isomere:



Anthron desmotrop mit Anthranol
farblos, fluoresziert nicht — braungelb, fluoresziert blau

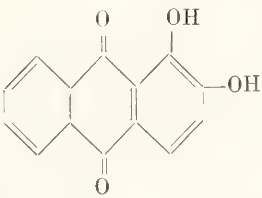


Oxanthron desmotrop mit Anthrahydrochinon
Oxanthron: gelblich-weiße Nadeln, Lösungen farblos, fluoreszieren nicht.
Anthrahydrochinon: braune Nadeln, löslich in Alkohol mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz, in Alkali mit roter Farbe.

Die Sulfosäuren der Aminoanthrachinone sind zum Teil wertvolle Farbstoffe. Das 2-Aminoanthrachinon liefert beim Verschmelzen mit Kali den schön blauen Küpenfarbstoff Indanthren

$$C_{14}H_6O_2 \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} C_{14}H_6O_2.$$

Mit Alkalisulfiden erhitzt, geben Anthrachinonderivate schwarze, Baumwolle direkt färbende Farbstoffe. Durch Sulfurieren des Anthrachinons mit nachfolgender Kalischmelze gewinnt man leicht die Oxyanthrachinone. An der Luft oder auf Zusatz von Kaliumchlorat wird dabei nicht nur die Sulfogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern es tritt ein weiteres Hydroxyl ein. Dies ist der Weg zur Gewinnung von Alizarin



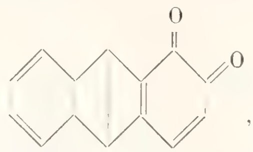
aus Anthracen, auf den die Technik geführt wurde, nachdem Graebe und Liebermann den in der Krappwurzel in Form eines Glukosides (Ruberythrinsäure) vorkommenden Farbstoff als Dioxyanthrachinon erkannt hatten.

Die durch diese Entdeckung hervorgerufene wirtschaftliche Umwälzung kündigten folgende Worte von Graebe und Liebermann an: „Der enorme Verbrauch von Krapp in der Kattundruckerei, die großen Strecken frucht-

baren Bodens, die zu dessen Anbau nötig sind, sprechen hinreichend klar für die Bedeutung, welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestandteile des Steinkohlen-, teeröls beruht.“ Der weitaus überwiegende Anteil Deutschlands an der Produktion belief sich 1902 auf etwa 30 Millionen Mark.

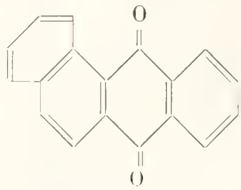
Die 1,2-Dioxyanthrachinone vornehmlich vereinigen sich mit Metalloxyden (Beizen) auf der Faser zu beständigen Lacken, deren Farbe nach dem Metall verschieden ist (Alizarin mit Aluminium- und Zinn- rot, mit Eisen- schwarz-violett, mit Chrom-Beize violettbraun). Das Alizarin bildet orangerote Nadeln und läßt sich sublimieren. In der Kalischmelze zerfällt es schließlich in Benzoësäure und Protokatechusäure. Die Einführung weiterer Hydroxyle in Oxyanthrachinone gelingt gut beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure. An Mono- bis Octooxy-Anthrachinonen sind von 75 möglichen 34 bekannt. Zu ihnen gehört das mit Alizarin isomere Chrysazin (1,8-Dioxy-, früher für 1,6-gehalten) aus der Chrysaminsäure $C_{14}H_2O_2(NO_2)_4(OH)_2$, die durch Erwärmen von Aloë mit Salpetersäure gewonnen wird; ferner Purpuroxanthin (1,3), Chinizarin (1,4), Hystazarin (2,3), Anthrarufin (1,5); von Trioxyanthrachinonen das ebenfalls im Krapp vorkommende Purpurin (1,2,4), außerdem das Anthragallol (1,2,3), Anthrapurpurin (1,2,7) und Flavopurpurin und von Hexaoxyanthrachinonen die Rufigallussäure (s. o.). Als Naturprodukte sind noch zu nennen die Chrysophan- oder Rheïnsäure, ein Dioxymethylanthrachinon $C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH)_2$ (vermutlich 1,8-Dioxy-3-methyl...), das in Flechten, den Sennesblättern von Cassiaarten und in der Rhabarberwurzel neben Methylchrysophansäure vorkommt und bei der Reduktion Chrysarobin $C_{15}H_{12}O_3$ gibt, welches im Goa- und Arrarobapulver, einer Ausscheidung farbiger indischer und brasilianischer Hölzer, enthalten ist; ferner die Emodine, Trioxymethylanthrachinone, die durch Hydrolyse des Frangulins aus Faulbaum (Rhamnus frangula) und des Polygonins aus Sennesblättern, Rhabarber- und Aloëarten gewonnen werden. Die Methylgruppe dieser Verbindungen befindet sich in der β-Stellung, d. h. am Kohlenstoffatom 2 oder 3 der obigen Anthrachinonformel. Mono-, Di- und Trioxyanthrachinone finden sich auch zum Teil als Methyläther in der Wurzel von Oldenlandia umbellata. Eine Carbonsäure des Purpuroxanthins, die 1,3-Dioxyanthrachinon-4-carbonsäure, liegt vor in dem Munjistin des indischen Krapps von Rubia munjista. Als 1,8-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure ist vermutlich das Rheïn zu betrachten.

Isomer mit dem Anthrachinon ist das 1,2-Anthrachinon

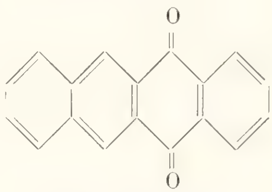


das durch Oxydation des 1-Amino- 2-anthrols in braunen Prismen erhalten wird. Bei der Oxydation eines 2,3-Dioxyanthracens konnte kein 2,3-Anthrachinon beobachtet werden.

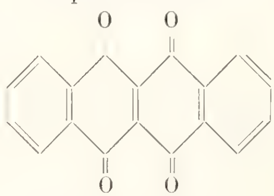
In Beziehung zum Anthrachinon stehen noch



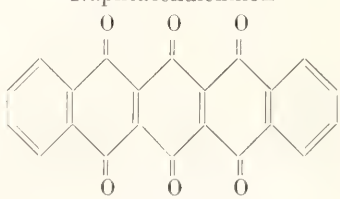
Naphtanthrachinon



Naphtacenchinon



Naphtacendichinon

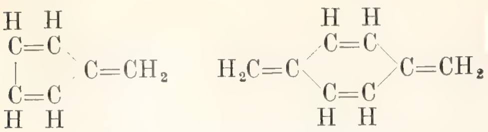


Dinaphtanthratrichinon.

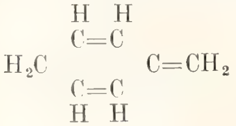
B. Andere Verbindungen chinoider Struktur.

Das nach der Diketonformel im Chinon vorhandene System von Bindungen wird in einer Reihe von Substanzen angenommen, deren Auffindung und Erforschung der neuesten Zeit (abgesehen von den Farbstoffen) angehört. Sie vermögen wie die Chinone leicht zu addieren und sind größtenteils farbig.

1. Chinoide Kohlenwasserstoffe. Ihre Typen sind:

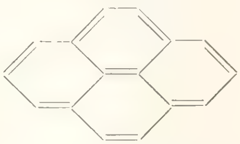


Fulven p-Xylylen, Chinodimethan

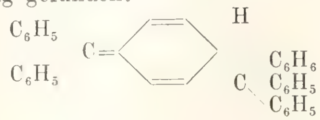


Einfachstes Semibenzol.

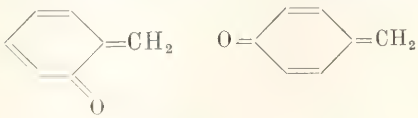
Die Grundkörper selbst sind nicht bekannt, aber ihre Alkylderivate. Die gelbe Farbe des Pyrens $C_{16}H_{10}$ erklärt sich ebenfalls durch chinoide Bindungen:



In der noch ungeklärten Frage der Konstitution des eigenartigen „Triphenylmethyls" hat folgende Formel am meisten Anklang gefunden:

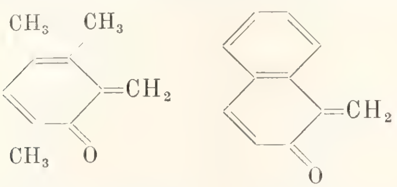


2. Chinomethane (Methylenchinone) und Aurin-Farbstoffe. Ihre Typen sind:



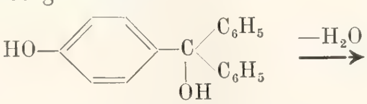
Ortho- und Para-Chinomethan.

Bekannt sind in der o-Reihe beständige gelbe gebromte Verbindungen des Stammkörpers und seiner Homologen sowie

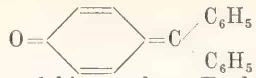


o-Isodurylenchinon und 1,2-Naphtomethylenchinon aus Methylnaphtol und salpetriger Säure.

In der p-Reihe sind außer ähnlichen Körpern auch interessante Phenylabkömmlinge dargestellt worden:

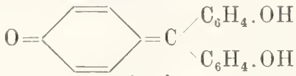


Oxytriphenylcarbinol

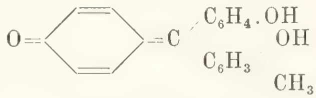


Diphenylchinomethan, Fuchson

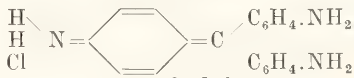
Dieser bräunlichgelbe Täfelchen bildende Körper geht auch durch Kohlendioxyd-Abspaltung aus dem laktonartigen Additionsprodukt von Chinon mit Diphenylketen hervor (s. o.). Sein Name F u c h s o n deutet an, daß er als Grundkörper wichtiger Farbstoffe eine Rolle spielt. Folgende Formeln machen dies anschaulich:



Aurin



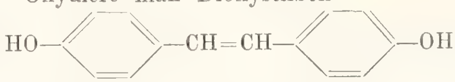
Rosolsäure



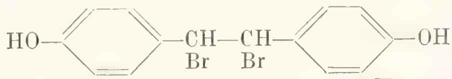
Parafuchsin

Ob die chinoide Formulierung auch auf Farbstoffe wie die Phtaleïne auszudehnen ist, ist fraglich. Der Umlagerungstheorie steht hier der Begriff der „Halochromie" gegenüber, der Erscheinung, daß bei der bloßen Salzbildung Farbe auftritt, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe, etwa die chinoide, mitwirkt (vgl. den Artikel „F a r b s t o f f e").

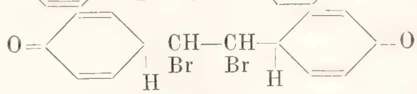
Oxydiert man Dioxystilben



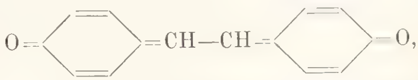
in neutraler Lösung oder spaltet man aus dem zugehörigen „Pseudodibromid"



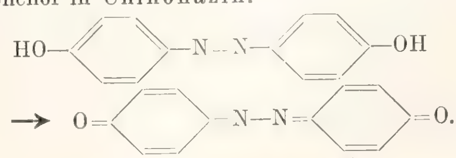
oder



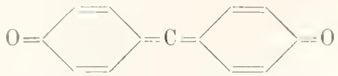
mit Natriumacetat Bromwasserstoff ab, so entsteht ein rotes S t i l b e n c h i n o n



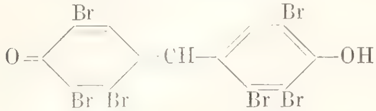
das als ein Di-Methylenchinon angesehen werden kann. Es bildet ein grünes, im durchscheinenden Lichte violettes Chinhydron. Ganz analog ist der Uebergang vom p-Azophenol in C h i n o n a z i n:



Dagegen ließ sich die Darstellung eines Chinons



aus Dioxydiphenylmethan nicht bewirken. Wohl wird die eine Hälfte des Dioxydiphenylmethan-Moleküls chinoid, wenn man in dieses Molekül 7 Atome Brom einführt und ihm Gelegenheit zur Abspaltung von 1 HBr gibt. Das tief rote Produkt



vermag als Chinoid zu addieren und als Phenol Salze zu bilden.

3. **Zweikernchinone.** Mit den eben besprochenen Verbindungen sind verwandt die Zweikernchinone, welche den eigentlichen Chinonen sehr nahe stehen. Ihr einfachster Vertreter ist das Diphenochinon:

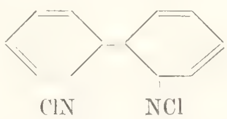


p-Diphenol



p-Diphenochinon,
isomer mit Phenylbenzochinon,

eine unbeständige, geruchlose, unflüchtige Verbindung, die in chromsäureähnlichen Spießen und gelben Nädelchen kristallisiert und mit Bleisuperoxyd in saurer Lösung p-Benzochinon gibt. Auf o-Diphenol wirken Silberoxyd und Bleisuperoxyd nicht ein. Ein Derivat des o-Diphenochinons, das Chlordiimid

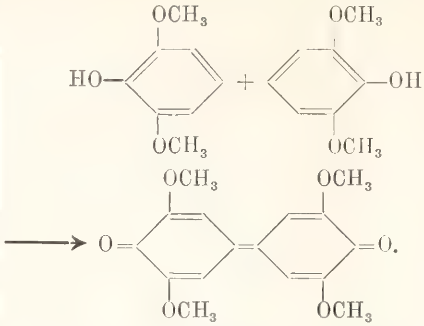


entsteht aber aus o, o'-Diaminodiphenyl mit unterchloriger Säure — genau wie Benzidin das Chlordiimid

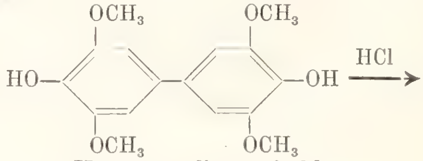


liefert (vgl. Abschnitt 8 Chinonimine).

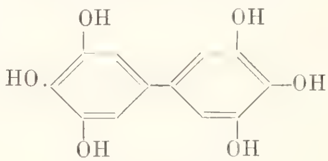
Das am längsten bekannte Zweikernchinon ist das Cörulignon oder Cedriret, eine bei der Reinigung von Holzessig sich abscheidende Verbindung, die in blauschillernden Nadeln kristallisiert und durch Oxydation aus Pyrogalloldimethyläther, einem Bestandteile des Buchen- und Birkenholzdestillates, entsteht:



Für die Konstitutionsfrage ist folgende Umwandlung des Reduktionsproduktes von Belang:

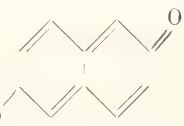


Hydrocoerulignon farblos



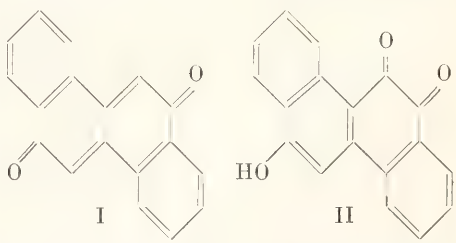
Hexaoxydiphenyl

Auf dieselbe Weise wie das Diphenochinon wird das 2,6- oder Amphi-Naphtochinon



in gelbroten unbeständigen Prismen gewonnen. Es wirkt viel kräftiger oxydierend als die beiden bekannten Einkern-Naphtochinone.

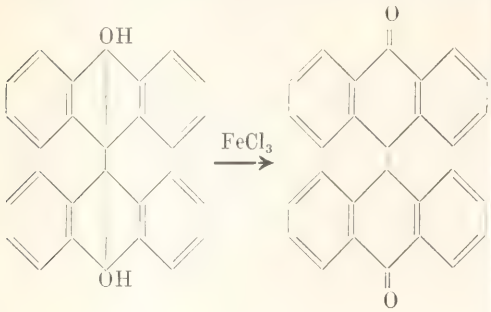
Beständiger ist das 2,8- oder Amphi-Chrysenchinon (I), rötlichgelbe Nadeln,



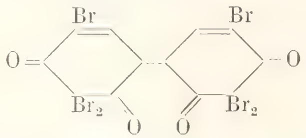
aus 2,8-Dioxychrysen in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd dargestellt. Wird dieses Chinon oder auch unmittelbar das Dioxychrysen in alkalischer Lösung mit Luft oxydiert, so gelangt man zu dem dunkelroten Ortho-oxychinon (II).

Reduziert man Anthrachinon mit Zinkstaub unter Druck und läßt auf das ent-

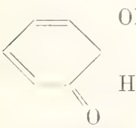
standene Dianthranol gelinde Oxydanzien einwirken, so kommt man zum Bianthron:



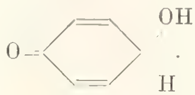
Von Interesse ist noch, daß sich das für ein Metachinon gehaltene „Tribromresochinon" als bimolekulare Verbindung von folgender Formel herausgestellt hat:



4. Chinole, Chinitrole und Pyrone. Die Chinole sind zyklische Ketonalkohole:

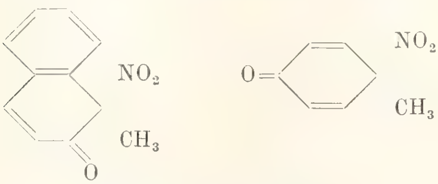


o-Chinol



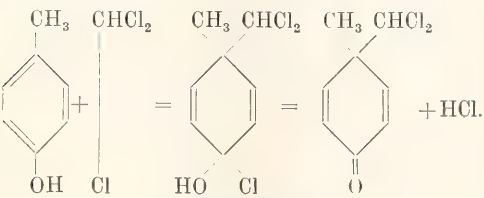
p-Chinol

Vergleiche auch Oxanthron beim Anthrachinon. Sie entstehen hauptsächlich durch Hydrolyse der Chinitrole, als Einwirkungsprodukte der Salpeter- oder salpetrigen



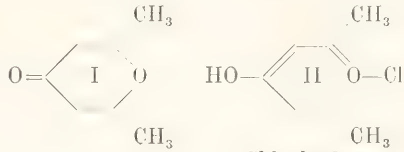
Beispiele für Chinitrole

Säure auf o- oder p-alkylierte Phenole, bilden sich auch in geringer Menge aus Chinonen mit Methylmagnesiumjodid. Sie sind farblos und neigen sehr zur Umlagerung in Benzolverbindungen. Ihnen ähnlich sind die aus p-alkylierten Phenolen, Chloroform und Alkali entstehenden Körper



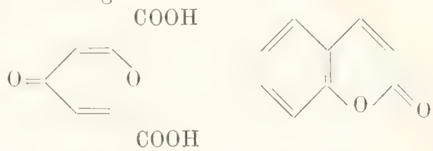
intermediär

Eine gewisse Analogie zeigen auch die Pyrone (I). Diese bilden Salze, wobei das eine der zweiwertigen Sauerstoffatome vierwertig wird; zugleich findet eine Bindungsverschiebung (II) statt, die dem Uebergang vom Chinon- in den Benzoltypus gleicht.



Dimethylpyron — Chlorhydrat des Dimethylpyrons

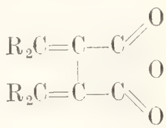
Die Pyrone sind samt ihren einfachen Abkömmlingen



Chelidonsäure aus Schöllkraut — Cumarin aus dem Waldmeister

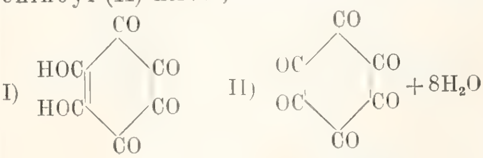
ebenfalls farblos, werden aber durch Eintritt geeigneter Gruppen zu gelben Farbstoffen (Quercetin, Gentisin).

5. Fulgide (Stobbe). Spaltet man aus Butadiendicarbonsäuren Wasser ab, so erhält man ihre Anhydride,



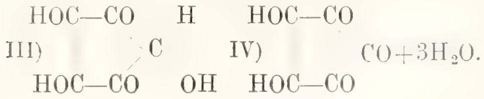
die wegen ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften (Glanz und Pleochroismus der Kristalle) den Namen Fulgide erhalten haben. Sie können gleichzeitig als o- und p-Chinone des Tetrahydrofurfurans aufgefaßt werden (s. den Artikel „Phototropie").

6. Polychinoyle. So werden Verbindungen genannt, die in einem Ring mehrere Chinon-Sauerstoffatompaare aufweisen. Die Rhodizonsäure ist Dioxydichinoyl (?) (I). Sie bildet farblose, leicht lösliche, zersetzliche Blättchen. Ihr Kaliumsalz entsteht auch durch Waschen von Kohlenoxydkalium (Kaliumverbindung des Hexaoxybenzols, von der Kaliumbereitung) mit Alkohol und bildet dunkelblaue, mit gelber Farbe lösliche Nadeln. Durch Oxydation geht aus ihr das Trichinoyl (II) hervor, ein weißes Pulver, das

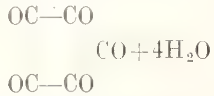


sich zu Hexaoxybenzol reduzieren läßt. Unter Umlagerung und Abspaltung von

Kohlendioxyd vermag die Rhodizonsäure in Krokonsäurehydrür (III), das Trichinoyl in Krokonsäure (IV) überzugehen:

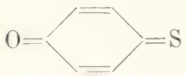


Die Krokonsäure entsteht auch direkt bei der alkalischen Oxydation von Hexaoxybenzol (Kohlenoxydkalium an der Luft), Rhodizonsäure und Diamidotetraoxybenzol (aus Nitranilsäure). Sie hat ihren Namen von der safrangelben Farbe ihres Kaliumsalzes. Wie Rhodizonsäure zu Trichinoyl wird Krokonsäure zu Leukonsäure

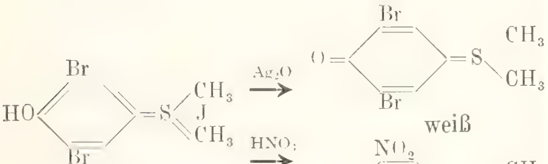


oxydiert, die in farblosen Nadeln kristallisiert und als Pentaketon ein Pentoxim zu bilden vermag.

7. Thio- und Sulfochinone (Zincke). Von dem bisher unbekannten Thiochinon

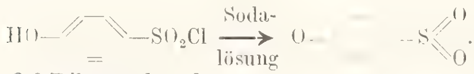


leiten sich Thioniumchinone ab:



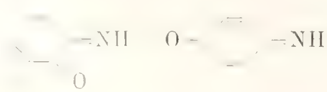
2,6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumjodid

Ein Sulfochinon, das sich durch intensiv gelbe Farbe seiner Lösung verrät, beim Versuch der Abscheidung aber in eine weiße polymere Verbindung übergeht, entsteht auf folgendem Wege:

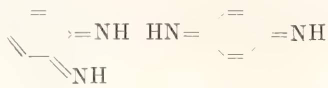


2,6-Dibromphenol 4-sulfosäurechlorid

8. Chinonimine und die von ihnen abzuleitenden Farbstoffe. Wie Brenzkatechin und Hydrochinon zu o- und p-Chinon, so werden durch Silberoxyd oder Bleisuperoxyd in Aether- oder Benzollösung o- und p-Aminophenol zu den entsprechenden Chinonmoniminen



und o- und p-Phenylendiamin zu den Chinondiiminen



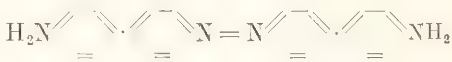
oxydiert. Die empfindlichen o-Imine hat man allerdings nicht als solche isolieren können. Hier sowohl wie bei dem aus Benzidin entstehenden Diphenochinondiimin, das sich als primäres Produkt der Oxydation durch Farbenreaktionen zu erkennen gibt, treten zwei Moleküle zu benzoiden Aminoazokörpern zusammen:



Benzidin



Diphenochinondiimin

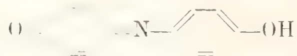


Diaminoazobiphenyl

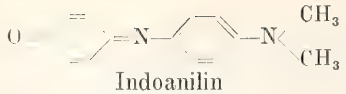
Auch die einfachen p-Chinonimine sind unbeständig; die Kristalle des Monimins verpuffen beim Liegen an der Luft, die des giftigen Diimins polymerisieren sich rasch zu schwerlöslichen dunklen Substanzen. Ihre Iminnatur zeigt sich darin, daß sie beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zu Chinon und Ammoniak hydrolysiert, durch Reduktion in die benzoiden Aminoverbindungen zurückverwandelt werden. Es wäre zu erwarten, daß die Imine farbig sind. Dies trifft jedoch nur für ihre Derivate zu, zu denen eine Reihe von grünen und blauen Farbstoffen gehören. Schon das Chinonchlorimid (I) ist goldgelb. Es entsteht, wenn p-Aminophenol in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk oxydiert wird. p-Phenylendiamin gibt gleicherweise ein Chinondichlorimin (II)



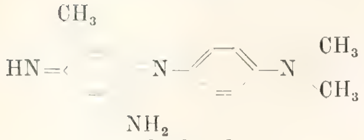
Diese Chlorimine vereinigen sich augenblicklich mit Phenolen und Aminobenzolen zu den Farbstoffen der Indophenol-, Indanilin- und Indaminreihe, die auch ohne weiteres durch Oxydation eines Gemisches der Phenole oder Amine mit den Aminophenolen oder Diaminen entstehen. Als Beispiele seien genannt:



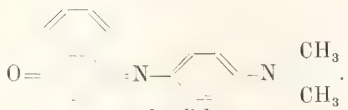
Indophenol



Indoanilin
(Phenolblau)



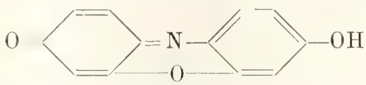
Toluylenblau



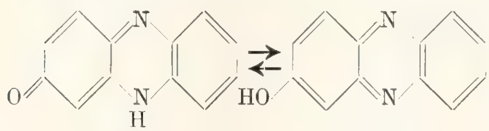
Naphtolblau
„Indophenol" des Handels

Die Reduktionsprodukte dieser Farbstoffe, ihre benzoiden „Leukobasen", gehen an der Luft schnell wieder in die Farbstoffe über.

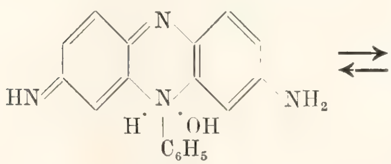
Denkt man sich in diesen Verbindungen die beiden Sechsringe außer durch das N noch in o-Stellung dazu durch ein O verknüpft, so hat man die Formeln für die Phenoxazon- und Phenoxazin-Farbstoffe, je nachdem ein Chinonmono- oder -diimin vorliegt. Zu ihnen gehört das Resorufin, das sich in Alkalien mit rosenroter

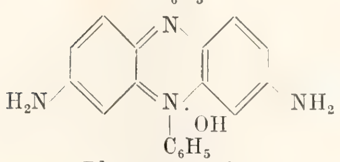


Farbe und zinnoberroter Fluoreszenz löst. Bildet statt des O ein NH oder NR die Brücke, so liegen die Farbstoffe der Eurhodol- und Eurhodin- bezw. Indon-, Indulin- und Safraninreihe vor. Es besteht hier eine Tautomerie zwischen o- und p-chinoiden Formen, z. B.



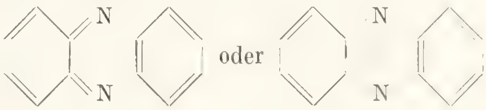
p-chinoid o-chinoid
Eurhodol





Pheno-Safranin

Als eigentliche Farbstoffe fungieren die Salze; ihnen kommt die o-chinoide Formulierung zu. Die einfachste Verbindung, welche den Kern dieser Farbstoffe enthält, ist das aus Anilin, Nitrobenzol usw. darstellbare Phenazin



„Diketon"- „Superoxyd"-Formel

Es existiert in einer labilen farblosen und in einer gelben Form (vgl. o-Benzochinon) und vermag mit Dioxybenzolen gelbe Verbindungen $C_6H_4(OH)_2$, $2C_{12}H_8N_2$ einzugehen. Homologe des Phenazins hat man durch Kondensation von o-Chinonen mit o-Diaminen erhalten, woraus die Struktur dieser sogenannten Azine hervorgeht. Anthrazin ist blau.

Aus sekundären Aminophenolen und Diaminen der aromatischen Reihe erhält man bei geeigneter Oxydation Chinonmethylimine, -phenylimine u. dgl. Das hierher gehörige, aus p-Amidodiphenylamin entstehende Phenylchinondiimin C_6H_5-N:C_6H_4:NH polymerisiert sich leicht zu Emeraldin, einer von den Verbindungen, die durch gemäßigte Oxydation des Anilins entstehen und in dem Namen Anilinschwarz zusammengefaßt sind. Diesen wichtigen Farbstoff erzeugt die Technik direkt auf der Faser, indem sie das Gewebe mit Anilin tränkt und oxydiert. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe enthält dreimal den Chinondiiminkomplex im Molekül und hat die Zusammensetzung $C_{48}H_{36}N_8$. Durch Nachoxydieren entsteht das vierfach chinoide Nigranilin $C_{48}H_{34}N_8$. Reduktion führt über die zwei- und einfach chinoide Stufe zur Leukobase $C_{48}H_{42}N_8$.

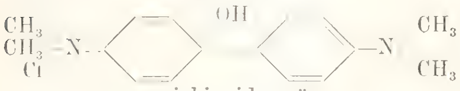
Die Zahl der im Molekül vorhandenen chinoiden Gruppen läßt sich aus der Menge des Stickstoffs entnehmen, der bei der Reduktion der betreffenden Stufe mit Phenylhydrazin frei wird.

Ehe die farblosen oder schwach farbigen Chinondiamine bekannt wurden, hatte man als Oxydationsprodukte des Aminodimethylanilins und Tetramethylphenylendiamins rote und blaue Farbstoffe (Wurstersche Salze) erhalten. Die ihnen zugeschriebenen Iminformeln treffen also nicht zu. Eine naheliegende Auffassung als Chinhydrone der Imine setzt leichte Spaltbarkeit voraus, was hier nicht zutrifft. Da sich aber andererseits das Molekül dieser Farbstoffe in der Tat aus chinoiden und benzoiden Teilen zusammensetzt, so liegt hier ein besonderer Fall vor, der zur Aufstellung des Begriffs der „merichinoiden Imoniumsalze" geführt hat. „Holochinoid" sind die zugehörigen schwach farbigen Salze der Diimine.

Während das einfache Diimin des Diphenochinons, wie gesagt, sich nicht isolieren läßt, ergibt die Oxydation alkylierter Benzidine zwei Reihen gefärbter Salze, eine grüne und eine gelbe (mit 1 bezw. 2 Säureresten), die als meri- bezw. holochinoide Imoniumsalze aufzufassen sind:



holochinoid, gelb



merichinoid, grün.

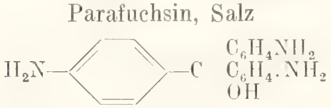
Das Imin des Diphenylchinomethans



beansprucht als Stammkörper zweier der wichtigsten organisch-chemischen Körperklassen, der Malachitgrün- und Rosanilinfarbstoffe, großes Interesse. Unter den Umständen, wo man seine Bildung erwarten sollte, entsteht jedoch ein farbloses dimolekulares Produkt, dessen Lösung allerdings mit trockenen Säuren die roten Salze der einfachen Verbindung liefert. Dagegen läßt sich das zugehörige Phenylimin, auch Fuchsonphenylimin genannt, in roten Kristallen isolieren. Wird die rote Lösung mit verdünnten Säuren behandelt, so addiert sich Wasser zu farblosem Carbinol, das mit konzentrierten Säuren wieder dunkle hydroxylfreie Salze des Phenylimins gibt. Es ist in dieser Gruppe eine allgemeine Erscheinung, daß nur die Salze Farbstoffe, die zugehörigen Farbbasen (Carbinole) aber farblos sind. Man erklärt sie durch eine leicht erfolgende Umlagerung vom chinoiden in den benzoiden Typus und umgekehrt:

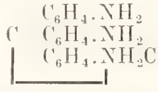


Parafuchsin, Salz



Pararosanilin, Carbinol, Pseudobase.

Die noch übliche ältere Formulierung dieser Farbstoffe wie

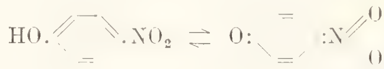


... ich zu der hier gebrauchten nicht anders wie die Superoxydformel des Chinons zur Di-... .

Da nach dem Zusatz von Natronlauge zu den Farbsalzen die Entfärbung allmählich eintritt und die Lösung anfangs stark alkalisch reagiert und bedeutende, langsam abnehmende Leitfähigkeit zeigt, so sind als Zwischenprodukte chinoide Ammoniumbasen (Imoniumhydroxyde) anzunehmen. Bei mehreren Farbstoffen hat man auch die zugrunde liegende chinoide Iminbase isoliert, die gegen die Ammoniumbase um $1H_2O$ ärmer ist, bei der Wasseranlagerung aber in das benzoide Carbinol übergeht.

Ueber die spezielle Chemie der genannten weitverzweigten Gruppen siehe den Artikel „Farbstoffe".

9. aci-Nitrophenole. Vollkommen analog der Tautomerie zwischen Nitroso- und Chinonmonoxim (S. 619) ist folgende Bindungsverschiebung beim Nitrophenol:



echtes Nitrophenol farblos — aci-Nitrophenol farbig

Die chinoide (aci-)Struktur muß man den roten Aethern der Nitrophenole zuerkennen, die man neben den beständigeren farblosen Isomeren (von benzoider Struktur) hat isolieren können. Näheres hierüber siehe im Artikel „Nitroverbindungen".

Literatur. *Originalliteratur ganz überwiegend in J. Liebigs Annalen der Chemie und den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft. — Referate im Chemischen Zentralblatt, Berlin. — **A. Woskresensky**, Ueber die Zusammensetzung der Chinasäure. Lieb. Ann., Bd. 27, S. 257 (1838). — **F. Wöhler**, Untersuchungen über die Chinongruppe. Ebenda Bd. 51, S. 145 (1844). — **C. Graebes** Untersuchungen über Chinone, 1866 bis 1906. Herausgegeben von H. Decker, Leipzig 1911. — **Beilstein**, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl. Hamburg 1893 bis 1906. — **Meyer-Jacobson**, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Bd. der 1. Aufl. Leipzig 1902. — **V. v. Richter, Anschütz, Schroeter**, Organische Chemie, 11. Aufl. Bonn 1909. — **F. Henrich**, Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie. Braunschweig 1908. — **J. Schmidt**, Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. Herausgeg. v. Ahrens, Bd. XI. Stuttgart 1907. — **J. Houben**, Die Chinone. Artikel in dem Handbuch: Die Methoden der organischen Chemie. Herausgeg. v. Th. Weyl. Leipzig 1911.*

H. Wienhaus.

Chladni

Ernst Florens Friedrich.

Geboren am 30. November 1756 in Wittenberg, gestorben am 3. April 1827 in Breslau. Auf Wunsch seines Vaters studierte er Rechte in Leipzig und Wittenberg, wandte sich nach dessen Tod der Physik, speziell der Akustik zu

und kann als der Begründer der experimentellen Akustik angesprochen werden. Lichtenbergs elektrische Staubfiguren brachten ihn auf die Entdeckung der Klangfiguren, durch die sein Name allgemein bekannt wurde. Ohne Vermögen und amtliche Stellung, suchte er sich durch Vortragsreisen den Unterhalt zu erwerben; in Deutschland, Frankreich und Italien zeigte er die von ihm erfundenen Instrumente, das Euphon und später den Klavizylinder, vor, und hielt akustische Vorträge. In einer Untersuchung über Meteore erklärt er diese für Körper, die aus dem Weltenraum zu uns gelangen.

Literatur. *Autobiographie in seiner Akustik, 2. Aufl., Leipzig 1830.* — ***Bernhardt,*** *Ernst Chladni, der Akustiker, Wittenberg 1856.* — ***Melde,*** *Chladnis Leben und Wirken, Marburg 1888.*

E. Drude.

Chlamydozoa.

1. Allgemeines. 2. Morphologie und Entwickelung. 3. Biologie.

1. Allgemeines. Unter dem Namen Chlamydozoen hat S. v. Prowazek (1907) versucht, die fraglichen Erreger einer Anzahl von Infektionskrankheiten zusammenzufassen, deren Virus eine Reihe gemeinsamer Eigentümlichkeiten in biologischer und histologischer Beziehung aufweist. Die hierbei als Parasiten gedeuteten Körperchen sind meist kleiner als die bisher bekannten Bakterien und passieren bei der Filtration die gewöhnlichen Bakterienfilter. Sie finden sich im kranken Tier fast ausschließlich im Zellprotoplasma (speziell in Zellen ectodermaler Herkunft) und rufen dort spezifische Reaktionsprodukte (Zelleinschlüsse) hervor, die teils nach ihren Entdeckern, teils nach den betreffenden Krankheiten benannt werden (Guarnierische Körperchen bei Variola-Vaccine, die Prowazek'schen Körperchen bei der Körnerkrankheit des Auges [Trachom] usw.). Diese Reaktionsprodukte wurden früher selbst als die Parasiten, und zwar als Protozoen (Coccidien usw.) angesprochen, eine Ansicht, die heute wohl als endgültig widerlegt betrachtet werden kann. Dagegen wurden in neuerer Zeit in oder neben diesen Reaktionsprodukten kleinere, oft an der Grenze der Sichtbarkeit stehende Körperchen gefunden, die mit größerer Wahrscheinlichkeit als parasitäre Gebilde angesprochen werden können. Diese sogenannten Initial- und Elementarkörperchen wurden zuerst von Prowazek bei Vaccine (Arb. Kais. Gesundheitsamt Bd. 22) und von Borell bei der Taubenpocke beobachtet, konnten jedoch nicht mit Sicherheit von Degenerationselementen der Zellen unterschieden werden. Erst die Befunde von Halberstedter und Prowazek (Arb. Kais. Gesundheitsamt Bd. 26) beim Trachom, wobei diese beiden Forscher durch Uebertragungsversuche auf Affen in der Affenkonjuktiva eine Art Entwickelung der Reaktionsprodukte sowie der darin vorkommenden vermutlichen Erreger feststellen konnten, sprechen mehr für die parasitäre Natur dieser Gebilde. Nach Art ihrer Vermehrung (Hantelteilung) und ihren biologischen Verhältnissen scheinen sie den Protozoen näher zu stehen als den Bakterien. Da jedoch die Morphologie infolge der Kleinheit der Elemente im Stich läßt, — sie sind rund, körnchenartig und besitzen meist die Größe von ca. $^1/_4\ \mu$ — und eine Züchtung der Gebilde noch nicht gelungen ist, so ist der definitive Beweis der Parasitennatur nicht erbracht. Viele Forscher bestreiten daher auch jetzt noch die Erregernatur dieser Körnchen. In der Tat muß man zugestehen, daß in manchen Fällen, wie bei der Taubenpocke und der Vaccine die mikroskopischen Bilder mit derselben oder fast größerer Wahrscheinlichkeit als Degenerationsprodukte der Zelle oder Ausfällungen bei der Präparation gedeutet werden können, eine Auffassung, die allerdings ebensowenig exakt bewiesen werden kann. Andererseits muß betont werden, daß die morphologisch-entwickelungsgeschichtlichen und biologischen Untersuchungen beim Trachom derartige sind, „daß keine einzige Beobachtung vorläufig mit Sicherheit gegen die belebte und die parasitäre Natur der Gebilde zu verwerten ist, daß dagegen sehr viele Momente für eine solche Annahme sprechen" (Halberstedter in Prowazeks Handbuch pathologischer Protozoen 2. Lief.). Bei der folgenden Schilderung der Morphologie und Entwickelung seien daher vorwiegend die Befunde beim Trachom berücksichtigt.

2. Morphologie und Entwickelung. Bei einem frischen Trachomfall, sowie nach künstlicher Infektion trifft man zunächst in infizierten Zellen der Konjunktiva größere Körner, oft in der Nähe des Kernes, die sich hantelförmig teilen (Fig. 1). Ob diese Initial-



Fig. 1. Initialkörper in einer Epithelzelle bei Trachom. i Initialkörper, k Kern. Nach Herzog.

körperchen genannten Gebilde mit den später zu beobachtenden sogenannten Elemen-

tarkörperchen genetisch zusammenhängen, und in welcher Weise sie sich in diesem Falle zu den letzteren umwandeln, kann aus den vorliegenden Untersuchungen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Später findet man, meist dem Kern kappenartig aufsitzend, eine von dem übrigen Protoplasma sich abhebende homogene nucleolusartige Masse, den sogenannten Einschlußkörper, in dem man eine Anzahl kleinerer Körnchen, die Elementarkörperchen, beobachtet, die sich darin offenbar durch hantelförmige Teilung vermehren (Fig. 2. u. 3). Den als Parasiten anzusprechenden Elementarkörperchen wird die Eigenschaft zugeschrieben, durch ihr Eindringen in die Zelle dieselbe zur Ausscheidung eines die Parasiten mantelartig umhüllenden Reaktionsproduktes anzuregen, weshalb v. Prowazek diese Parasiten Chlamydozoen nannte.

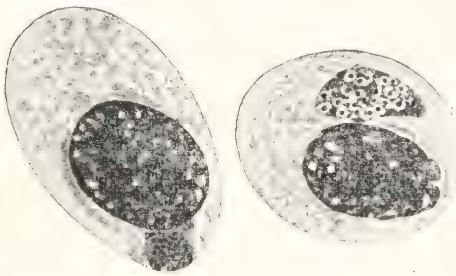


Fig. 2 und 3. Entwicklungsstadien der Einschlußkörper und der darin eingeschlossenen Elementarkörperchen bei experimentellem Trachom von Orang-Utang.

Die Elementarkörperchen vermehren sich immer mehr, bei gleichzeitigem Größerwerden des ganzen Einschlußkörpers, der letztere zerfällt schließlich, und es bleiben meist nur einzelne Schollen von ihm übrig, während die Zelle ganz von den Elementarkörperchen erfüllt ist (Fig. 4). Schließlich

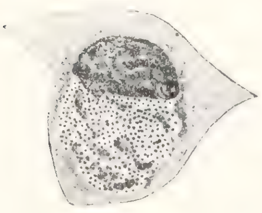


Fig. 4. Großer Einschlußkörper (Spätstadium) bei Trachom. Fig. 2 bis 4 nach Halberstaedter und v. Prowazek.

platzt die ganze Zelle, und die Elementarkörperchen werden frei. Auch bei der Vaccine wurden ähnliche Initialkörperchen von Prowazek in der geimpften Kaninchenhornhaut neben und in den Reaktionsprodukten, den sogenannten Guarnierischen Körperchen beschrieben. Ferner wurden in der Rinderlymphe und in der Kuhlymphe (also nicht in Zellen) kleinere Körnchen (Elementarkörperchen?) gefunden (Paschen u. Volpino). Bei der Kleinheit und Unregelmäßigkeit der Gebilde können diese Beobachtungen noch nicht die Ueberzeugung von der lebenden Natur erbringen und dasselbe gilt von den bei der Taubenpocke, dem Moluscum contagiosum des Menschen und anderen Hautkrankheiten gefundenen Körnchen.

Eine größere Beweiskraft kommt den Versuchen und Beobachtungen mit filtriertem Pockenmaterial zu (v. Prowazek und Aragao, Mem. Inst. Oswaldo Cruz Bd. 1). Durch Filtration mit einem Berkefeldfilter kann man das Pockenvirus vollkommen bakterienfrei machen; dasselbe behält aber seine Infektiosität. Nach Filtration durch ein sogenanntes Ultrafilter verschwindet auch die letztere. Auf der Oberfläche des Ultrafilters findet sich dann ein gleichmäßiger Belag distinkter Körperchen, bei denen man hantelförmige Teilungsstadien beobachten kann und die das gleiche Aussehen wie die Elementarkörperchen aus der Lymphe aufweisen (Fig. 5).

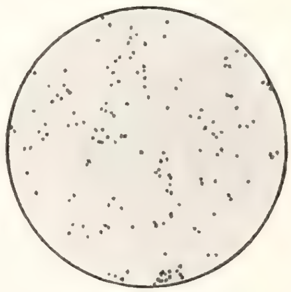


Fig. 5. Variola-Elementarkörperchen aus einem Kolloidfiltrat. Nach v. Prowazek.

3. Biologie. Das Virus der hier in Frage kommenden Krankheiten zeigt auch in biologischer Beziehung eine Reihe von gemeinsamen Eigentümlichkeiten. Alle diese Virusarten gehen durch die gewöhnlichen Bakterienfilter. Weiterhin lokalisieren sie sich fast alle in Zellen, und zwar meist in Zellen ectodermaler Natur (Trachom, Variola-Vaccine, Taubenpocke usw.). Gegenüber zellauflösenden Stoffen, wie Galle, Saponin usw. verhalten sie sich meist wie die Protozoen. Gegen Austrocknen, Kälte und in bezug auf Sauerstoffbedürfnis sind sie dagegen abweichend von den Protozoen sehr resistent. Entsprechend ihrer Lokalisation in Zellen (meist Epithelzellen) ist die Immunität, die sie hervorrufen, mehr eine histogene, ja rein celluläre, während die Bedeutung der Serumimmunität ganz in den Hintergrund

tritt. So wird durch Verimpfung von Kuhlymphe auf die eine Hornhaut eines Kaninchens nur dieses eine Auge immunisiert und das zweite Auge kann noch mit Erfolg infiziert werden.

Literatur. *S. v. Prowazek, Chlamydozoa. Arch. f. Protistenkunde Bd. 10, 1907. — Derselbe, Handbuch der pathogenen Protozoen. 2. Lfg. Leipzig 1911.*

M. Hartmann.

Chordata

die durch den Besitz einer Rückensaite, Chorda dorsalis, ausgezeichneten Tiere: Tunicaten, Amphioxus und Vertebraten (vgl. die Artikel „Tunicata", „Amphioxus" und „Vertebrata").

Ciliata

nennt man im Gegensatz zu den Flagellaten die Wimperinfusorien, welche in dem Artikel „Infusorien" behandelt werden.

Cirkulationsorgane und Blutgefäße.

1. Bedeutung der Cirkulation für den tierischen Organismus. Im Körper der höher organisierten Tiere kommt immer eine Flüssigkeit vor, die wir entweder als Blut, Lymphe oder Leibeshöhlenflüssigkeit bezeichnen können. Diese Körperflüssigkeit gibt gewissermaßen den Nährboden für sämtliche Gewebe des Körpers ab. Sie nimmt vermittels der atmenden Zellen den Sauerstoff auf und läßt sich von den Darmzellen die Nährstoffe zuführen. Die so gewonnenen Stoffe werden alsdann vermittels der Cirkulation den einzelnen Gewebsteilen oder Organen zugeführt, gleichzeitig übernimmt die Körperflüssigkeit die Aufgabe, die verbrauchten Stoffwechselprodukte aus den Geweben fortzuführen, um sie dann vermittels der Exkretionsorgane aus dem Körper herauszuschaffen. Die Cirkulation steht also in enger Beziehung einerseits zu den Atmungs- und Ernährungsorganen, also zu den produktiven, andererseits aber auch zu den Ausscheidungsorganen des Körpers, sie spielt eine Vermittlerrolle zwischen den auf- und abbauenden Organen des Körpers. Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch eine zwanglose Ableitung der hoch entwickelten Cirkulationsorgane der Wirbeltiere und einiger höheren Wirbellosen von den niederen Metazoen möglich.

Bei den Protozoen kann man natürlich von einem Cirkulationssystem noch nicht reden, immerhin sind schon Einrichtungen vorhanden, die eine Verteilung der aufgenommenen Nahrungsstoffe im Körper vermitteln. Da wir es hier jedoch noch nicht mit einer Organbildung zu tun haben, so ist ein Vergleich mit den Metazoen nur in funktioneller Beziehung möglich.

Wenn nun im folgenden zunächst das Gefäßsystem der Tiere von den niedersten an bis zu den höchsten Formen nacheinander beschrieben wird, so hat das seinen Grund darin, daß eine morphologisch einheitliche Reihe nur innerhalb der Tierklassen existiert, im übrigen aber größtmögliche Verschiedenheit, oft selbst untereinander nahestehenden Tierklassen herrscht. Diese Verschiedenheit resultiert hauptsächlich aus den recht abweichenden Beziehungen des Systems zu den Respirationsorganen sowohl wie auch zum Darmsystem. Bei den Tracheaten mit Ausnahmen der Arachnoideen beispielsweise ist eine Verknüpfung zwischen Respirationsorganen und Blutgefäßsystem überhaupt nicht vorhanden; bei vielen anderen Tieren (echten Spinnen und wasserlebenden Wirbeltieren) ist das Gefäßsystem erst in seinen Beziehungen zu den Respirationsorganen verständlich. Ganz verschieden verhalten sich die Gefäße auch bei wasser- und landlebenden Tieren, was wiederum mit der Respiration im Zusammenhang steht. Einheitlich durch die ganze Tierreihe hindurch ist dagegen die Funktion der Kreislauforgane gestaltet.

Phylogenetisch sind die Gefäße wahrscheinlich aus kontraktilen Zellelementen hervorgegangen, die sich zu einfachen Bahnen schließlich angeordnet haben (z. B. niedere Würmer). Natürlicherweise ist hier auch noch das Movens in der Wandung der Gefäße selbst enthalten. Nach und nach übernimmt dann eine bestimmte Partie des Kanalsystems die bluttreibende Aufgabe, damit ist die erste

Anlage des Herzens geschaffen. Wenn wir uns niedere Tiere ohne wirkliche Gefäßbahnen vorstellen, so ist die einzige Möglichkeit für eine Cirkulation die, daß primitive Kanal- und Lückensysteme vorhanden sind, die vermittels kontraktiler Wandzellen das Blut zu den Respirations- und Ernährungsorganen hinführen. Noch heute sehen wir, daß die Gefäße embryonal in Lücken und Spalträumen des Mesoderms entstehen, so daß also von vornherein noch keine zusammenhängenden Bahnen angelegt werden. Die Ableitung dieser Hohlräume hat man sich nach Bütschli, Bergh und anderen aus Ueberresten einer primitiven Leibeshöhle (Schizocoel) zu denken, obwohl diese Ableitung in der Ontogenese oft verschleiert erscheint. Bemerkenswert ist, daß gerade Tiere mit ausgebildetem Schizocoel (Mollusken und Arthropoden) immer ein offenes Blutgefäßsystem besitzen, d. h. Venen und Arterien gehen nicht vermittels Kapillaren ineinander über, sondern sie stehen zeitlebens in Kommunikation mit Schizocoelräumen oder Lakunen. Tiere dagegen, bei denen das Schizocoel reduziert ist (Anneliden und Vertebraten) besitzen neben einer mehr oder weniger stärker entwickelten sekundären Leibeshöhle ein geschlossenes Blutgefäßsystem.

Mit dieser phylogenetischen Ableitung des Gefäßsystems steht auch die von Bergh vertretene Ableitung der geweblichen Bestandteile der Gefäßbahnen in Beziehung. Primitive Gefäße, nur aus kontraktilen Wandungen bestehend, besitzen noch kein Endothel, das wir ja bei höheren Tieren stets gewohnt sind anzutreffen. Erst nachdem sich das Herz herausdifferenziert hat, übernehmen zunächst die periphersten Verzweigungen der Gefäße neben der bluttreibenden Funktion auch die des Stoffwechsels, indem sie zu Respirations- oder Ernährungsorganen in Beziehung treten. Damit kommt auch ein neues gewebliches Element in diesen Gefäßen zur Ausbildung, nämlich das Endothel, welches mosaikartig die Lumina auskleidet und die Stoffwechselprodukte nur hindurchdiffundieren läßt. Je vollkommener nun das Blutsystem wird, um so mehr breitet sich das Endothel in centropetaler Richtung aus und fehlt schließlich bei den Wirbeltieren in keinem Teile des gesamten Systems.

2. Primitive Cirkulation ohne Organbildung. Von den niedersten Metazoen an kommt es zu einer ganz allmählichen Herausbildung der Cirkulationsorgane, dem Gefäßsystem. Indifferente Verhältnisse weisen noch die Spongien auf. Atmung und Nahrungsaufnahme ist noch nicht an bestimmte organbildende Zellen gebunden, wie dasselbe auch bei den Cnidariern der Fall ist. Ein Gefäßsystem ist daher bei den Spongien noch nicht vorhanden. Die einzelnen Zellen, Ecto- und Entodermzellen liegen noch nahe genug aneinander, um einen primitiven Stoffwechsel zu ermöglichen. Bei den Cnidariern sehen wir zuerst ein primitives Gefäßsystem auftreten. Es stellt sich dar als eine Sonderung aus dem Darmsystem, dem Gastrovaskularraum, und wird nicht mit Unrecht als Gastrovaskularsystem bezeichnet. Die Gastralhöhle ist bei den Coelenteraten zugleich das Organ für die Aufnahme der Nahrung und die Verdauung derselben. In verschiedenartiger Ausprägung bei den einzelnen Coelenteraten bilden sich nun von der Gastralhöhle aus Kanäle in das Innere des Körpers hinein, die zur Verteilung der Ernährungsflüssigkeit im gesamten Körper dienen. Das Gefäßsystem ist also wie die Gastralhöhle auch mit Entoderm ausgekleidet. Das einfachste Gastrovaskularsystem besitzen die Hydroiden, bei denen von der Gastralhöhle aus ein Kanal in die Verästelungen des Stockes übergeht. Bei den Medusen wird mit der zentralen Lage der Gastralhöhle die Anordnung der Kanäle eine radiäre, die dann terminal noch mit einem Ringkanal verbunden sein können (s. Fig. 1 gv). Charakteristisch für alle diese Gebilde ist, daß der Zusammenhang mit dem Gastralraum stets erhalten bleibt. Es ist also bei diesen Tieren ein einheitliches Gastralsystem vorhanden, dessen Grundlage das Entoderm darstellt.

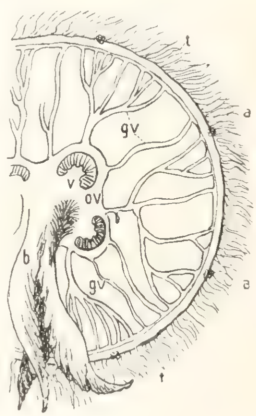


Fig. 1. Aurelia aurita zur Hälfte von der Unterseite gesehen. a Randkörper, t Randtentakel, b Mundarme, v Gastralhöhle, gv Kanäle des Gastrovaskularsystems, die sich gegen den Rand hin verzweigen und in den Ringkanal zusammenfließen, ov Ovarien (Gonaden). Nach Gegenbaur.

3. Die Gefäßbahnen der Wirbellosen. Ein eigentliches Blutgefäßsystem, das einen Vergleich mit den höheren Tieren aushalten kann, kann erst entstehen, wenn die Leibeshöhle sich bildet.

3a) Würmer. Bei den Würmern finden wir daher auch zum erstenmal ein gut ausgeprägtes echtes Cirkulationssystem. Wir vermissen ein solches noch bei den meisten Plattwürmern, mit Ausnahme der Nemertinen, ebenso fehlt es den Chätognathen, den Rotatorien und Nematoden. Bei den Würmern, die ein Cirkulationssystem besitzen, läßt sich

nun nie mehr ein direkter Zusammenhang mit dem Darmsystem erkennen. Es ist also gegenüber den Coelenteraten eine bedeutende Kluft vorhanden. Namentlich auch darin, daß nicht mehr das Entoderm sondern eine neue embryonale Zellschicht, das Mesoderm, zur Ausbildung des Gefäßsystems herangezogen wird. Die erste primitive Anlage des Gefäßsystems stellt sich dar als ein System von Lückenräumen im Bindegewebe. Als Organsystem tritt es dann zuerst in primitiver Weise bei den Nemertinen (s. Fig. 2) auf. Die hauptsächlichsten Stämme sind hier Längskanäle und zwar haben wir die einfachsten Fälle bei Cephalotrix, wo zwei seitliche unverzweigte Längsgefäße vorhanden sind, die am Kopf und Hinterende miteinander in Verbindung stehen. Der Säftestrom wird durch die Kontraktion der muskulösen Wände der Gefäße bedingt. Etwas vervollständigt wird dieses System bei den Metanemertinen, wo noch ein dorsaler Längsstamm (Fig. 2, d) hinzutritt, der wie in Figur 2 angedeutet, in die Seitengefäße (l. l.) übergeht. Während bei den zuerst geschilderten Nemertinen noch kein geregelter Kreislauf vorhanden ist, sind bei den Metanemertinen schon vervollkommnete Einrichtungen getroffen. Es dient hier das dorsale Gefäß vermittels seiner muskulösen Wände zur Blutbewegung, und zwar richtet sich in diesem Gefäß der Strom von hinten nach vorn (s. Fig. 2) und wird dann in den Seitengefäßen von vorn nach hinten zurückgetrieben. Der Inhalt dieser Gefäße wird schon als Blut bezeichnet, ohne daß damit eine Gleichartigkeit der Flüssigkeit mit dem Blut der Vertebraten angedeutet werden soll.

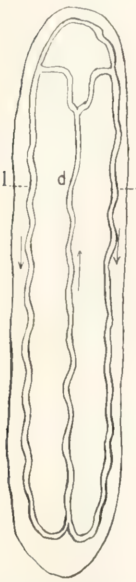


Fig. 2. Schema des Gefäßsystems der Nemertinen. d dorsaler Längsstamm, l,l Seitengefäße. Die Pfeile bedeuten die Richtung des Blutstroms.

Von den Würmern mit gut ausgeprägter sekundärer Leibeshöhle besitzen besonders die Ringelwürmer ein hochentwickeltes Gefäßsystem. Bei den Borstenwürmern ist das reich entfaltete Gefäßnetz vollständig von der Leibeshöhle gesondert, es ist hier neben dem eiweißreichen Blut noch eine besondere Leibeshöhlenflüssigkeit vorhanden. In den Grundzügen bestehen die Blutbahnen meist aus einem Rücken- und aus einem Bauchgefäß, das erstere liegt über dem Darm, das letztere zwischen Darm und Bauchmark (s. Fig. 3). Untereinander sind diese beiden

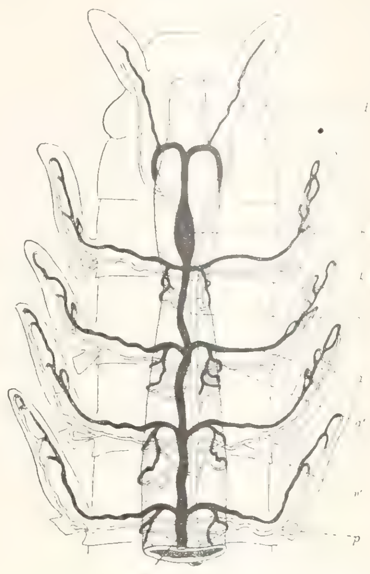


Fig. 3. Vorderkörper einer Nephthys, das Gefäßsystem zeigend. Halbschema. Nach E. de Claparède. d Darm, k Kieme, p ventrales Parapodium, a Kiemenarterie, ar Hauptarterie, v′ Kiemenvene, h Arterienbulbus, a′ Darmgeflecht der beiden Hauptgefäße, v Hauptvene.

Gefäße durch segmental angeordnete Gefäßschlingenpaare verbunden. Ein oder mehrere Paare von diesen Gefäßschlingen können kontraktile Wandungen erhalten und sich so am Blutumtrieb beteiligen. Diese Schlingen können auch eine respiratorische Funktion übernehmen, indem sie sich eng mit ihren Ausläufern an das Körperepithel anlegen, um so hier das Blut mit Sauerstoff anreichern zu können. Zu dem Darmkanal tritt das dorsale Gefäß in der Weise in Beziehung, daß es mit einem Blutraum kommuniziert, der über dem resorbierenden Teile des Darmes gelegen ist.

Das primitivste Gefäßsystem zeigen die Archianneliden, bei denen eine dorsale Arterie entlang dem ganzen Darm zieht, die am Vorderdarm eine pulsierende Erweiterung bildet und sich dann nach vorne allmählich wieder verschmälert, um sich in zwei Aeste zu teilen, die in die Fühler übergehen. In der Fühlerspitze biegt jede Arterie in eine Vene um. Beide Venen vereinigen sich unterhalb des Darmes zu einer Hauptvene, die bis an das hinterste Körperende verläuft. Die Arterie führt das Blut nach vorn, die Vene nach hinten. Während bei primitiven Formen (Protodrilus) die Verbindung zwischen

Venen und Arterien durch Lakunen, Reste des Schizocoels, vermittelt wird, treten bei höheren Formen (Polygordius) Verbindungen zwischen Venen und Arterien in Form von metameren Quergefäßpaaren auf.

Aus dieser primitiven Anordnung der Gefäße bei Polygordius lassen sich die oft recht abgeänderten Verhältnisse der Polychaeten und auch der Oligochaeten ableiten. Die ersten Veränderungen bilden sich mit dem Auftreten der Parapodien und der Parapodialkiemen heraus. Von den Quergefäßen geht ein Ast in diese hinein (s. Fig. 3 a, v′) und kommt als Vene wieder zurück. In den Parapodialkiemen verästelt sich dann der Arterienast noch mannigfach um eine größere Respirationsfläche zu gewinnen. Die zurückkehrenden Venenäste vereinigen sich dann zu einem rückleitenden segmentalen Gefäß. Die segmentalen Verbindungen zwischen Hauptarterie und Hauptvene haben sich zu einem weiten Gefäßnetz um den Darm (Fig. 3 a′) herum gelegt, woraus sich dann die ferneren Modifikationen bei den Polychaeten ergeben.

Zunächst sehen wir, daß im vordersten Segment die Hauptarterie sich wie bei Protodrilus zu einem pulsierenden Bulbus verdickt und sich dann in zwei Aeste spaltet, die ventralwärts sich zu der Hauptvene vereinigen. Von diesen Bögen können je eine Arterie und Vene in den Fühler übergehen, wie das bei Polygordius und auch den Polychaeten der Fall ist (s. Fig. 3). Der arterielle Bulbus findet sich besonders häufig bei Sedentariern, er kann jedoch auch ganz fehlen. Eine sehr hohe Entfaltung weist er bei Polyophthalmus auf.

Bei den Oligochaeten haben sich ursprünglichere Zustände erhalten. Die Hauptarterie besitzt hier in ihrer ganzen Länge metamere Erweiterungen, zwischen denen die segmentalen Gefäße einmünden. Bei Lumbricus beginnen diese segmentalen Quergefäße mit dem fünften Segment und erstrecken sich bis zum 10. bis 12. Das Vorderende der Hauptarterie gibt paarige Aeste ab, die sich in der Lippengegend verzweigen. Aus jedem der beiden letzten Segmentgefäße entspringt eine Lateralarterie, die der Darmwand angelagert ist und segmentweise an die Körperwand Aeste abgibt. Die Lateralarterie endet im ersten Segment. Die Hauptvene, die bei Lumbricus paarig ist, erstreckt sich bis zum dritten Segment. Hinter dem letzten segmentalen Quergefäße steht die Hauptkörpervene durch ein feines, nicht segmental angeordnetes Gefäßnetz auf der Darmwand mit der Hauptarterie in Verbindung.

Das Blutgefäßsystem der Oligochaeten ist überall durch Kapillaren abgeschlossen, die bis in das Körper- und Darmepithel hinaufsteigen. Wesentlich ist, daß hier zum erstenmal pulsierende Teile als Differenzierungen eines Abschnittes des Gefäßsystems auftreten, die den Anfang zu der Ausbildung eines Zentralorganes für den Kreislauf, eines Herzens, machen.

Kurz erwähnt seien noch die abweichenden Gefäßverhältnisse bei den Hirudineen. Die Rhynchobdelliden haben ein von der Leibeshöhle völlig abgeschlossenes Gefäßsystem in der Art der Borstenwürmer. Ein mit Klappen versehenes Dorsalgefäß ist namentlich bei Clepsine in der hinteren Körperhälfte mächtig entwickelt und mit pulsierenden Ampullen ausgestattet. Bei den Gnatobdelliden haben wir primitivere Zustände insofern als z. B. Hirudo vier Längsgefäße, ein dorsales, ein ventrales und zwei laterale besitzt, die untereinander mit Quergefäßen verbunden sind. Die beiden Seitengefäßstämme, die bei den übrigen Anneliden nicht vorhanden sind, denkt man sich durch Verschmelzung der seitlichen Quergefäße entstanden. Bei diesen Egeln ist es ferner zu einer Sonderung von Leitungs- und Diffusionsbahnen gekommen: viele Organe, so Darm, Bauchmark usw. sind mit weiten Bluträumen umgeben und in die Haut hinein erstreckt sich ein dichtes Netz von Kapillaren.

3b) Arthropoden. Das Gefäßsystem der Arthropoden steht gegenüber demjenigen der höheren Anneliden vor allem dadurch auf einer niedererenStufe, daß das Coelom allgemein eine Strecke der Blutbahn bildet. Das Gefäßsystem ist also nicht geschlossen; das Blut und die Leibeshöhlenflüssigkeit sind identisch. Mit den stammverwandten Anneliden haben sie das dorsale Rückengefäß gemeinsam, indem das Blut von vorn nach hinten getrieben wird. Dieser dorsale Gefäßstamm fungiert als Herz (Fig. 4 h k) und ist als solches viel stärker mit Muskeln versehen, als das der Anneliden. Charakteristisch ist, daß diesem dorsalen Herzschlauch die zuleitenden Gefäße fehlen, das venöse Blut tritt in das er-

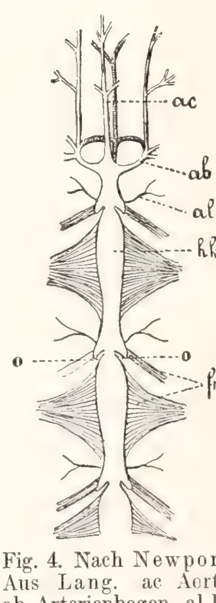


Fig. 4. Nach Newport. Aus Lang. ac Aorta, ab Arterienbogen, al laterale Arterien, hk Herz, o Ostien, fm Flügelmuskeln des Herzens.

weiterte Herz durch seitliche ursprünglich segmentale Spaltenpaare (Fig. 4o), die Ostien, ein und wird vorher in einem von der Leibeshöhle abgetrennten Raum dem Pericardialsinus angesammelt. Nachdem das Blut durch die Ostien in das Herz eingeströmt ist, schließen diese sich entweder durch besondere Schließmuskeln, wie das bei höheren Krebsen der Fall ist oder durch innere, vom Blutdruck bewegte Klappen. Die Erweiterung des Herzens geschieht durch besondere Muskeln, die Pericardialmuskeln, bei den höheren Krebsen; bei den Myriopoden und Insekten dagegen durch die sogenannten Flügelmuskeln (Fig. 4 fm). Primäre annelidenähnliche Zustände in bezug auf das Gefäßsystem finden wir bei Crustaceen. Unter diesen sind es die Branchiopoden die dorsal vom Darme, entlang dem ganzen Körper, einen kontraktilen Schlauch besitzen, der segmental eingeschnürt ist und in jedem Segment ein Paar Ostien besitzt. Hinten ist das Herzende offen und vorne kommuniziert es am Kopfe mit einem Lakunensystem des Körpers. Das Herz ist durch ein über dem Darmkanal aufgespanntes Septum in eine obere dorsale Körperhöhle eingeschlossen. In dem so gleichzeitig geschaffenen unteren Raum zieht das Blut analwärts, oxydiert sich in den Kiemensäcken und wird, nach oben gelangt, von den Ostien des Herzens aufgenommen und nach vorne gepreßt. Die Ausdehnung des Herzens wechselt bei den einzelnen Ordnungen der Krebse außerordentlich; sie wird durch die Verbreitung der Kiemen am Körper und durch die allgemeine Körpergestalt bestimmt. So ist das Herz der meisten Entomostraken gedrungen und meist nur mit einem Ostienpaare ausgestattet, vielfach jedoch auch mit einer vorderen Aorta versehen (manche Cladoceren und Copepoden). Bei den höheren Krebsen, den Decapoden, hat eine Weiterbildung des primären niederen Zustandes insofern stattgefunden, als das Herz sich nicht so extrem konzentriert hat, es hat noch drei Ostienpaare bewahrt. Vom Herzen gehen Arterien in dorsaler Richtung aus, die sich im Körper und namentlich nach den Kiemen zu verteilen, von letzteren führen dann Venen zum Pericardialsinus zurück. Bei den Poecilopoden und Stomatopoden kann das Herz auch laterale Arterien entsenden.

Die Tracheaten sind durch ein dorsal den Körper durchziehendes Gefäß (Fig. 4) ausgezeichnet, das bald in seiner ganzen Länge, bald nur auf einer größeren Strecke in einzelne Abschnitte gegliedert ist, die als Herzen (hk) fungieren. Diese Herzen gewinnen durch Muskeln (Flügelmuskeln, fm) Anschluß an die dorsale Leibeswand. Der Herzschlauch empfängt das Blut durch spaltenförmige venöse Ostien (Fig. 4o). Derartige Verhältnisse sind in der Hauptsache schon bei den Protracheaten vorhanden.

Vom Herzen der Arachnoiden gehen zahlreiche Gefäße ab, wenn die Atmung sich auf die Tracheenlungen lokalisiert; bei Tracheen oder Hautatmung dagegen wird die Zahl der Gefäße viel geringer. Das Herz liegt bei den Spinnentieren im Abdomen, wo bezeichnenderweise auch der Sitz der Tracheenlungen ist. Das Venensystem ist bei sämtlichen Arachnoiden vollständig lakunär. Bei vielen Acarinen, Linguatuliden und Tardigraden bildet sich das Herz vollständig zurück, diese Formen besitzen nur noch ein Lakunensystem.

Die ursprünglichen Tracheaten, z. B. die Onychophoren, besitzen noch eine segmentierte Rückenarterie mit segmentalen Ostienpaaren. Das vordere Ende geht in eine Ventralarterie über. Unter den Insekten haben wir die primärsten Formen bei den Apterygoten, auch hier erstreckt sich das Herz noch bis in den Thorax hinein, während es sonst bei den Insekten ausschließlich im Abdomen liegt. Da bei den Insekten die respiratorische Bedeutung des Blutes nur eine geringe ist — kommen doch respiratorische Eiweißstoffe im Blute der Insekten gar nicht vor — so ist auch das Gefäßsystem nur unvollkommen ausgebildet. Außer der Aorta, die eine Verlängerung des abdominalen Herzens nach vorn zu darstellt, sind keine Gefäße vorhanden. Das Blut bewegt sich in Lakunen, ein Unterschied zwischen venösem und arteriellem Blute ist nicht vorhanden.

3c) Mollusken. Enger noch als das Cirkulationssystem der Arthropoden schließt sich das der Mollusken an die Anneliden an. In den Grundzügen weisen die Kreislauforgane der Weichtiere eine große Gleichförmigkeit auf. Die sekundäre Leibeshöhle ist bei ihnen auf den Herzbeutel beschränkt; das darin gelegene Herz mit dem anschließenden Röhrensystem, den Arterien, nebst einem Lakunensystem, das aus Resten der primären Leibeshöhle hervorgegangen ist, stellen das Blutgefäßsystem dar. Aus den Lakunen wird das desoxydierte Blut den Atmungsorganen zugeführt, von wo es durch die Kiemen oder Lungenarterien in das pulsierende Herz befördert wird. Das Gefäßsystem ist somit kein geschlossenes, selbst dann nicht, wenn wie bei den Cephalopoden mikroskopisch kleine Kapillaren vorhanden sind. Die Kapillaren öffnen sich nämlich auch hier trichterartig in die Gewebslücken, während Kapillarenverbindungen fehlen. In der Ontogenese wird das Herz paarig angelegt, wird aber später unpaar und stellt einen Sack dar, von dem zwei große Gefäße, eines nach dem Kopfe, das andere nach den

Eingeweiden (Fig. 5 ac, ai), abgehen. Das dorsale Herz, mit den davon abgehenden Arterien, kann mit den dorsalen Gefäßen der Anneliden verglichen werden (Fig. 5 A bis C).

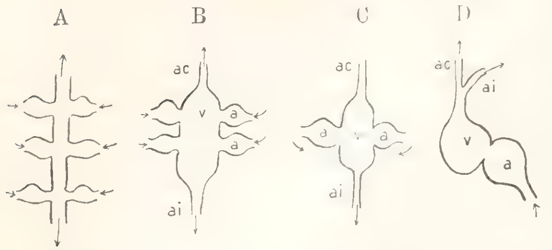


Fig. 5 A bis D. Schematische Darstellung zur Vergleichung der Cirkulationszentren bei den Mollusken. A Teil des Dorsalgefäßstammes und der Querstämme eines Anneliden. B Herz und Vorhöfe bei Nautilus. C verbreiteter Zustand bei den Mollusken. D Herz und Vorhof eines Gastropoden, v Herzkammer, a Vorkammer, ac Arteria cephalica, ai Arteria abdominalis. Die Pfeile zeigen die Richtung des Blutstromes an. Nach Gegenbaur.

Bei den Mollusken, die paarige Kiemen besitzen, hat das Herz zwei Vorkammern (Fig. 5 C a), die das Blut je einer Kieme aufnehmen. Bei Nautilus (Fig. 5 B a), wo zwei Paar Kiemen vorhanden sind, haben wir auch zwei Vorhofspaare, die mit den Querstämmen eines Dorsalgefäßes (Fig. 5 A) vergleichbar sind. Das Vorkommen nur eines Vorhofspaares (Fig. 5 C a), wie es bei den meisten Mollusken der Fall ist, ist als eine Rückbildung aufzufassen. Bei den Schnecken ist infolge der Asymmetrie des Körpers eine Kieme rückgebildet (Fig. 5 D), es bleibt daher auch nur eine Vorkammer übrig.

Andeutungsweise ist die zweite noch bei primitiven Gastropoden (Fisurella und Haliotis) vorhanden. Auch die Lungenschnecken haben nur eine Vorkammer. Diese besitzt an ihrer Einmündungsstelle in die Herzkammer Klappenventile, die sich bei der Kontraktion der Herzkammer schließen. Gewöhnlich liegt das Herz dorsal vom Enddarm, in der Nachbarschaft der Kiemen. Bei den asymmetrischen Schnecken dagegen, wo der After mit den Kiemen nach der Seite und nach vorn gerückt ist, hat auch das Herz diese Verschiebung mitgemacht, es bleibt aber neben dem Enddarm liegen. Bei den meisten Lamellibranchiaten und einigen Schnecken umwachsen Herzbeutel und Herz den Enddarm vollständig, so daß also der Darm das Herz durchbohrt. Der Kreislauf (s. Fig. 5, Pfeilrichtungen) vollzieht sich in der Weise, daß von den Kiemen oder Lungen arterielles Blut in das Herz gelangt. Durch die Pumptätigkeit desselben wird es in den Körper getrieben und kehrt zu den Kiemen zurück, nachdem es die Nieren passiert und dort seine exkretorischen Bestandteile abgegeben hat. Bei den Cephalopoden ist das Kreislaufsystem am höchsten ausgebildet; namentlich ist ein besseres Venensystem im Vergleich zu den übrigen Mollusken vorhanden. Zur Unterstützung des Herzens sind ferner besondere kontraktile Gefäßabschnitte, die Kiemenherzen, vorhanden, die das Blut durch die Kiemen hindurch zu den Vorkammern des Herzens pumpen. Die Blutflüssigkeit enthält bei den Mollusken amöboide Blutzellen, welche Pigment führen können. Hämoglobin findet sich nur ausnahmsweise in der Blutflüssigkeit gelöst (Planorbis).

3d) Echinodermen. Wie in ihrer Gesamtorganisation, so auch in bezug auf die Cirkulationsorgane, stellen die Echinodermen besonders abweichende Verhältnisse dar. Es sind hier dreierlei Körpersäfte vorhanden, die Leibeshöhlenflüssigkeit, die Flüssigkeit des Wassergefäßsystems und das Blut. In allen dreien sind Blut- oder Lymphkörperchen vorhanden, jedoch in der größeren Anzahl im Blute. Das Blutgefäßsystem der Echinodermen ist ein durchaus lakunäres und entbehrt selbst bei höherer Ausbildung wie bei Holothurien der Endothelauskleidung. Die Wandung wird durch verdicktes Bindegewebe gebildet. Ein primitiver Zustand ist darin ausgeprägt, daß ein bewegendes Blutorgan, ein Herz, fehlt. Eine unregelmäßige Zusammenziehung der Darmgefäße ist überhaupt nur bei den Holothurien beobachtet worden. An Gefäßen ist stets ein oraler Blutgefäßring (s. Fig. 6 obgr)

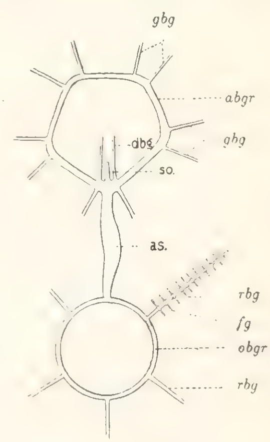


Fig. 6. Schema über die Anordnung des Blutgefäßsystems eines Asteriden. Nach H. Ludwig. obgr orales Ringgefäß, rbg Radialgefäß mit fg Zweigen für die Füßchen, as Plexus des Axialorgans, so Ende des Axialorgans, abgr aborales Ringgefäß, gbg Gefäße der Genitaldrüsen.

vorhanden, der in jeden Arm ein Radialgefäß abtreten läßt (Fig. 6 rbg). Interradial gelangen Gefäße in das Septalorgan as, das sich vermittels eines Lakunensystems in einen aboralen Gefäßring (Fig. 6 abgr) ergießt.

3e) Tunicaten. Das Gefäßsystem der Tunicaten ist insofern von den vorgenannten verschieden, als es wie Seeliger für Salpen nachwies, aus dem Entoderm entsteht. Bei allen Tunicaten haben wir ein ventralgelegenes Herz (Fig. 7, 1), das sich in einem Pericardialraum befindet. Das übrige Gefäßsystem ist bei den Appendicularien und Salpen mehr oder weniger rückgebildet. Das schlauchförmige Herz liegt in der Nachbarschaft des Eingeweidesackes, der seine primäre Lage, ventral vom Oesophagus bei den Appendicularien noch beibehalten hat. Bezeichnend für das Tunicatenherz ist, daß es eine abwechselnde Kontraktion nach zwei Richtungen aufweist (Fig. 7 ←○ u. ↠), einmal nach dem vorderen und dann nach dem hinteren Ende. Da Nervenzellen im Herzen ganz fehlen, wird diese Kreislaufumkehr auf automatischer Herztätigkeit beruhen müssen. Infolge dieser wechselnden Aktion des Herzens kann auch von einem arteriellen oder venösen Abschnitt keine Rede sein. Der Verlauf der Gefäße ist in Figur 7 von einer Salpe dargestellt. Der Hauptunterschied des Gefäßsystems der Tunicaten gegenüber den übrigen Wirbellosen besteht darin, daß das Herz ventral vom Darm gelegen ist, worin sich eine Uebereinstimmung mit den Wirbeltieren ausprägt.

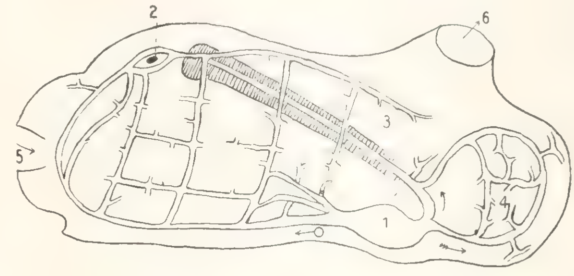


Fig. 7. Anordnung des Blutgefäßsystems bei einer Salpe. 1 Herz, 2 Gehirnganglion, 3 Kieme, 4 Eingeweideknäuel, 5 Einfuhr-, 6 Ausfuhröffnung. Der Blutstrom geht abwechselnd in der Richtung der Pfeile ←○ und ↠. Nach L. S. Schultze.

4. **Das Gefäßsystem der Wirbeltiere.** 4a) Allgemeines. Wenn man die Wirbeltiere, wie das das Wahrscheinlichste ist, von ringelwurmartigen Vorfahren ableitet, so ist ihr Blutkreislauf mit dieser Ableitung insofern in Uebereinstimmung, als bei Anneliden und Wirbeltieren das Blut auf der neuralen Seite, bei den letzteren also ventral, bei den Anneliden dorsal, von vorn nach hinten fließt und zwar in einem Gefäße, das zwischen Nervenzentrum und Darm liegt. Das Herz befindet sich beide Male abneural. Innerhalb der Wirbeltierreihe bietet die Entwickelung des Gefäßsystems von den niederen bis zu den höchsten Formen eine kontinuierliche Reihe dar. Die Anordnung der Gefäße für die Kiemenatmung, wie wir sie bei den Fischen (Fig. 11 B) finden, ist in den wesentlichen Zügen bei den Amniotenembryonen (Fig. 11 A) und auch bei den erwachsenen Säugetieren wieder zu finden. Wie bei den höheren Wirbellosen, besteht auch bei den Wirbeltieren der Cirkulationsapparat aus Blut und Lymphflüssigkeit und den Gefäßen, in welchen letztere fließen. Es sei hier zunächst der Verlauf der Gefäße beschrieben, während Blut und Lymphe selbst, auch was die Wirbellosen anbetrifft, in Abschnitt 8 und 9, sowie in den Artikeln „Blut" und „Lymphe" behandelt werden. Naturgemäß muß man ein Blut- und Lymphgefäßsystem bei Wirbeltieren unterscheiden, letzteres ist wahrscheinlich das phylogenetisch ältere.

Es sei hier zunächst das erstere beschrieben. Bei allen Vertebraten besteht das Blutgefäßsystem aus einem zentralen muskulösen propulsatorischen Apparat, welcher das Blut in Bewegung setzt und aus Arterien, welche das Blut zu den peripheren Teilen des Körpers und den Organen hinführen; außerdem aus Venen, welche das Blut zum Herzen zurückbringen. Arterien und Venen gehen vermittels Kapillaren ineinander über. Es sei jetzt zunächst das Cirkulationssystem bei den niederen Vertebraten geschildert, auch in bezug auf seine Entstehung, um dann die Modifikationen, die bei den höheren Formen auftreten, zu verfolgen.

In der Entwickelung des Herzens (Fig. 8 re u. le) haben wir drei Teile zu berück-

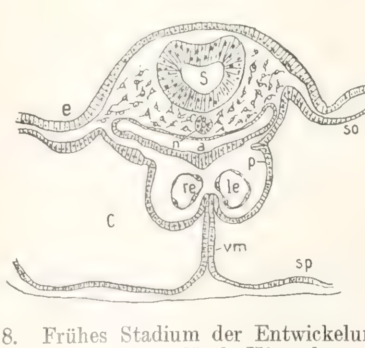


Fig. 8. Frühes Stadium der Entwickelung des Herzens von Sterna. Nach Kingsley. a vorderes Ende des Darmkanals, c Coelom, später Pericard, e epidermis, le und re rechte und linke endotheliale Herzhöhle, n Chorda, p Wand der Somatopleura, aus der die späteren Muskeln des Herzens entstehen (Myocard), so Somatopleura, sp Splanchnopleura, vm ventrales Mesocardium.

sichtigen, zuerst das auskleidende Epithel, dann die muskulösen Wände (p) und ferner die Höhlung in der das Herz sich später befindet, nämlich das Pericard (c). Die erste Anlage des Herzens entsteht gerade hinter der ersten Kiemenöffnung, also hinter dem Hyomandibularbogen. Der zuerst solide Zellhaufen formt sich zu einer Tube um, die das Herz und die ventrale Aorta darstellt. Hinter der Herzregion erstrecken sich ein Paar Tuben, die die späteren Venae omphalomesentericae darstellen. In seinem Aufbau stimmt das Herz im wesentlichen mit den größeren Gefäßen überein. Man kann auch hier eine endotheliale Innenschicht, die Intima, eine muskulöse und elastische Mittelschicht und eine bindegewebige Außenschicht, die Adventitia, unterscheiden.

In den Embryonalstadien der höheren Tiere, sowie bei den meisten kiemenatmenden Vertebraten liegt zeitlebens das Herz in der vordersten Coelomregion. Bei den Amnioten dagegen finden namentlich infolge der Entwickelung des Halses Wachstumsverschiebungen statt, wodurch das Herz mehr kaudalwärts zu liegen kommt.

Während ursprünglich das Herz einfach eine modifizierte Gefäßröhre darstellte, deren pulsierende Tätigkeit rein peristaltisch erfolgte, wird später diese Bewegung von bestimmten Abschnitten des Herzens besorgt. Die Sonderung des Herzrohrs in einzelne Abschnitte erfolgt nach dem Prinzip der Arbeitsteilung, wobei die Verschiedenheiten der funktionellen Beanspruchung sich auch im Aufbau der Muskelwand der verschiedenen Abschnitte deutlich bemerkbar machen. Durch die Umformungen, welche die durch die Kontraktion der Muskelwand komprimierte Blutmenge auf das plastische Material der Endocardbildung ausübt, kommen Umgestaltungen zustande, die in der ganzen Vertebratenreihe zu einer immer größeren Vervollkommnung führen. Diese besteht darin, daß im Sinne einer geregelten Fortbewegung des Blutes, Ventilapparate im Herzen entstehen (Atrioventrikular- und Semilunarklappen), außerdem kommt es durch sehr komplizierte Wachstumsprozesse zu einem Zerfall des Herzens in zwei Abschnitte, den Vorhof (Atrium) und den Hof (Ventrikel).

Die Klappenvorrichtungen erlauben dem unter der Muskelpresse stehenden Blute nur eine bestimmte vom Atrium nach dem Ventrikel gehende Stromrichtung und verhindern die Rückstauung. Das Atrium, in welches das Blut eintritt, führt daher venöses, der Ventrikel, aus dem es austritt, arterielles Blut. Ursprünglich entsteht am venösen Ende des Herzens durch Vereinigung der zuführenden Körpervenen, ein selbständig pulsierender Behälter, der sogenannte Sinus venosus (Fig. 9 Si). Bei niederen Vertebraten mündet letzterer mit weiter Oeffnung in den Vorhof (Fig. 9 A),

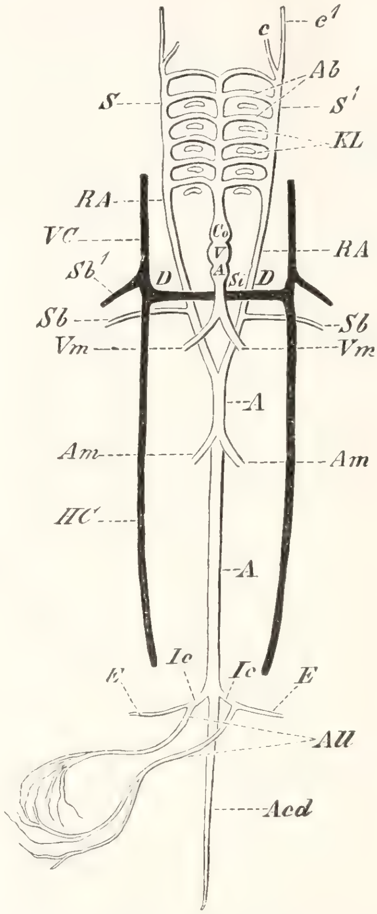


Fig. 9. Schematische Darstellung des embryonalen Gefäßsystems. Von den Venen sind nur die Cardinalvenen und die Ductus Cuvieri dargestellt. Die Portalsysteme fehlen. A Atrium, A,A Aorta abdominalis, Acd Arteria caudalis, All Allantoisarterien (Art. hypogastrica), Am Arteriae omphalo-mesentericae, Co Conus arteriosus, c,c′ Carotiden, E,E Arteriae iliacae externae, Ic,Ic Arteria iliaca communis, Kl Kiemenlöcher, RA,RA Radix dextra et sinistra aortae, welche mittels der Sammelgefäße S,S′ aus den Branchialgefäßen Ab, deren Kapillarität nicht dargestellt ist, hervorgehen. Sb Arteria subclavia, Si Sinus venosus, V Ventrikel, Vm Venae omphalo-mesentericae, VC,HC vordere, hintere Kardinalvenen, die bei Sb′ die Vena subclavia aufnehmen und dann zu den Ductus Cuvieri D,D konfluieren.

später aber wird diese Mündung durch Vorwachsen der umgebenden Muskelfalten immer enger, dabei legen sich die atriale und die Sinuswand eine Strecke weit anein-

ander, während zwei in das atriale Lumen vorspringende Falten, die beiden Sinusklappen, entstehen.

Auch am Fortsatz des Ventrikelabschnittes finden wir eine dem Sinus venosus ähnliche Bildung, den Conus arteriosus (Fig. 9 Co), der als richtiger Herzabschnitt quergestreifte Muskulatur aufweist und in seinem Inneren in Längsreihen angeordnete Klappen besitzt, welche sich aus ursprünglichen Längswülsten ableiten lassen. An den Conus schließt sich der Anfangsteil des arteriellen Gefäßsystems, der Truncus arteriosus mit glatter Muskulatur an. Der Truncus arteriosus verlängert sich in ein starkes arterielles Gefäß, die ventrale Aorta, die rechts und links in symmetrischer Reihenfolge eine größere Anzahl von Querbögen (Fig. 9 Ab) abgibt, die zwischen den Kiemenspalten (Kl) verlaufen. Dort lösen sie sich kapillär auf, und, nachdem sie jederseits Aeste an den Kopf abgegeben haben (Carotiden) (c c'), konfluieren sie jederseits zu einem Längsstamm. Die Queräste sind die Vasa branchalia, die aus einem zuführenden venösen Vas afferens und einem arteriellen Vas efferens bestehen. Die beiden seitlichen Längsstämme (RA) vereinigen sich zu der dorsalen Aorta (A), die dann an der ventralen Seite der Wirbelsäule den ganzen Rumpf entlang bis zur Schwanzspitze hinzieht und in die Arteria caudalis ausläuft. Sie entsendet zahlreiche Stämme zu den Körperwänden, den Eingeweiden, den Geschlechtsorganen und Extremitäten; während der Embryonalzeit außerdem die sehr wichtigen Arteriae vitellinae s. omphalo-mesentericae (Fig. 9 Am), die zum Dottersack führen, sowie, mit Ausnahme der Fische und Dipnoer, die Allantois-Arterie (Fig. 9 All) zum embryonalen Harnsack. Die Arteriae omphalomesentericae breiten sich an der Oberfläche des Dottersackes aus, vermitteln hier die Respiration und führen das oxydierte Blut auf dem Wege der Venae omphalomesentericae (Vm) zu dem Embryo zurück. Zu den letzteren treten noch die Allantoisvenen, sowie die Venen des Darmkanals und bilden so die Vena portarum hepatis, die sich in der Leber in ein Kapillarnetz auflöst. Aus der Leber treten dann die Venae hepaticae wiederum aus und ergießen sich in den Sinus venosus cordis. In diesen münden auch von jeder Seite her die Ductus Cuvieri (Fig. 9D) ein, die aus dem Zusammenfluß der vorderen und hinteren Cardinalvenen (V C u. H C), welche das Blut aus dem ganzen Körper, mit Ausnahme des Darmkanals, sammeln, entstehen.

Bei den Vertebraten haben wir nun, je nach ihrer Entwickelung und Lebensweise eine verschiedene Ausgestaltung der ursprünglich einheitlich angelegten Gefäßsysteme. Bei den Anamniern führt der Embryo nach Verlassen des Eies ein Wasserleben, der Kiemenkreislauf bleibt daher für die Erneuerung des Blutes fast unverändert in Funktion. Die Allantois mitsamt ihren embryonalen Gefäßen wird bei den Amphibien zur Harnblase, während der Kiemenkreislauf sich schon wesentlich modifiziert. Bei den Amnioten dagegen erfahren die Kiemengefäße tiefgehende Umgestaltungen, da jetzt für die Kiemen- die Lungenatmung eintritt. Die Allantois kann gänzlich zurückgebildet werden. Bleibt der Embryo bei den Amnioten noch längere Zeit im Uterus, so kommt es ferner noch zur Herausbildung des Placentarkreislaufes, d. h. die Allantoisgefäße wuchern unter Bildung der sogenannten Chorionzotten in die Uteruswand (s. den Artikel „Brutpflege") ein und gewinnen so Beziehung zu dem mütterlichen Gefäßsystem. Die Herausbildung der Lungenatmung hat weitere durchgreifende Umwandlungen des Herzens zur Folge, die darauf hinauslaufen, daß die beiden ursprünglichen Abteilungen, Atrium und Ventrikel, noch in zwei weitere geteilt werden, so daß zwei Vorhöfe und zwei Ventrikel vorhanden sind. Der Sinus venosus und der Conus arteriosus werden mehr oder weniger in den rechten Vorhof bezw. rechten Ventrikel mit eingezogen. Wir haben jetzt also eine rechte Herzhälfte, welche nur venöses und eine linke, welche nur arterielles Blut führt. Durch die Einrichtung der Lungenatmung ist ein neues Gefäß entstanden, die Arteria pulmonalis, die aus dem rechten Ventrikel das venöse Blut in die Lungen hineinleitet. Durch die Vena pulmonalis wird dann das oxydierte Blut der Lunge wieder zur linken Hälfte des Herzens hin geführt, von hier aus gelangt es dann durch die Aorta in den Körperkreislauf.

Bei den Sauropsiden und Mammaliern treten zwar die Kiemenarterien nie mehr in Funktion, dagegen werden sie, soweit sie erhalten bleiben, zu wichtigen Gefäßstämmen des Kopfes und des Halses (Carotiden) und der vorderen Gliedmaßen (Arteria subclavia) umgewandelt.

4b) Amphioxus und Fische. Das niederste Gefäßsystem weisen Amphioxus und die Cyclostomen auf. Bei Amphioxus (Fig. 10) ist es noch nicht einmal zur Bildung eines Herzens gekommen. Auch rote Blutkörperchen fehlen noch, die gewöhnlichen Leukocyten verrichten noch alle Funktionen. Auch ein Lymphgefäßsystem fehlt. Die Gefäße sind in der Weise angeordnet, daß unterhalb vom Endostyl, entlang dem ganzen Kiemendarme eine venöses Blut führende Endostylarterie (h) vorhanden ist. Sie ist der Vorläufer eines späteren Herzens. Selbst schon mit propulsatorischen Kräften ausgestattet, treibt sie das Blut in die Kiemen.

Ueberall an jenen Stellen, an denen die Kiemengefäße, die Gabelbalken, in dieses Gefäß münden, befindet sich ein pulsierender Bulbus (bu). Ebenso ist an dem äußeren Kiemengefäß an der Stelle, wo es in die Aorta mündet, eine pulsierende Erweiterung vorhanden. Das äußere Kiemengefäß mündet dann gemeinsam mit dem inneren in die Aorta (ve, ve′) ein. Die beiden Aorten verhalten sich insofern verschieden, als die linksseitige, nachdem beide je ein Kopfgefäß abgegeben haben, blind endigt (ve′), während die rechtsseitige (ve) mit einem Bogen in die Endostylarterie umbiegt. Hinter dem Kiemendarme vereinigen sich die beiden Kiemenaorten zu der stets subchordal gelegenen Aorta posterior (a), die das arterielle Blut in den Hinterkörper verteilt. Das venöse Blut sammelt sich in einer unter dem Lebercoecum gelegenen größeren Vene, der Pfortader (v), letztere verteilt sich ästig unterhalb des Coecum (L), tritt oberhalb desselben wieder zu einer Vene zusammen und geht in die Endostylarterie über. Vor der Einmündungsstelle liegt das sogenannte Venenherz.

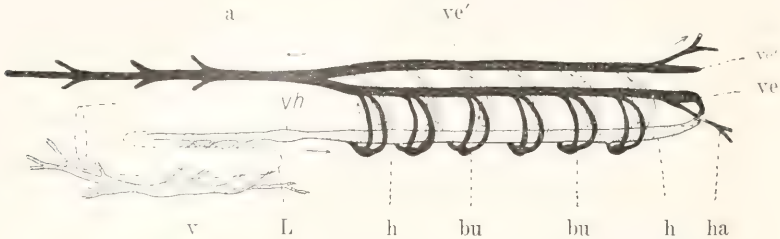


Fig. 10. Schematische Darstellung des Gefäßsystems des Amphioxus von der rechten Seite. ve,ve′ Kiemenaorten, a Aorta posterior, ha Kopfgefäße, h Endostylarterie, vh Venennetz, bu Bulbus, L Leberdarm, v Pfortader.

Bei den **Cyclostomen und Fischen** ist schon ein Herz mit Atrium und Ventrikel ausgebildet, bei den Cyclostomen kommen auch zum ersten Male schon rote Blutkörperchen vor. Das Fischherz ist verhältnismäßig klein und seine Arbeitsleistung entsprechend gering. Die Hauptenergie wird für das Durchtreiben des Blutes durch die Kiemenkapillaren verbraucht, die Rückbeförderung des Blutes aus dem Körper geschieht durch Saugwirkung und zwar so, daß das Herz als Druck- und Saugpumpe zugleich wirkt. Wird also die Herzkammer zusammengezogen (Systole), wodurch deren Volumen verkleinert wird, so strömt das Blut in die Arterie und in den Körper. Bei der nachfolgenden Erschlaffung erweitert sich das Herz wieder (Diastole) und das Blut aus den Venen strömt hinein.

Der arterielle Kreislauf bei den Fischen (Fig. 11 B) ist so, daß die vom Herzen ausgehende zentrale Arterie Aeste in die Kiemenbögen (4) abgibt. Das so dort hingeführte Blut wird auf respiratorischem Wege arteriell gemacht und gelangt in zwei abführende Gefäße, die sich über dem Schlund zu der großen Körperschlagader (Aorta descendens) vereinigen. Auch beim Embryo der Amnioten finden sich noch ähnliche Zustände vor (s. Fig. 11 A). Ursprünglich sind 6 Kiemenbogengefäße oder Aortenbögen vorhanden. Der erste gehört zum Mandibularbogen, also ursprünglich zur Spritzlochkieme. Ueberall wo letztere noch vorhanden ist, wird sie jedoch sekundär beim erwachsenen Tiere von dem abführenden Gefäße des nächsten Visceralbogens versorgt. Dieser zweite Aortenbogen, der zum Hyoidbogen

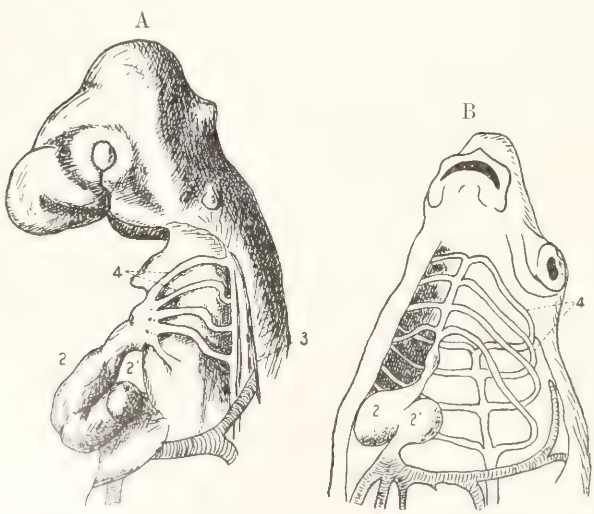


Fig. 11. Schema des Verlaufs der Kiemengefäße bei einem Hühnerembryo (A) und einem Knochenfische (B). 2 Herzkammer, 2′ Vorkammer, 3 Schnittfläche der Haut, 4 Kiemengefäße. Nach Hesse-Doflein.

gehört, führt das Blut zu dessen Kieme, bei Ganoiden zur Opercularkieme. Die folgenden Aortenbögen gehören zu den eigentlichen Kiemenbögen. Entsprechend der hohen Ausbildung von Gehirn und Auge geben der dritte und vierte Aortenbogen, also der erste und zweite Kiemenbogen Gefäße zum Kopfe ab. Aus ihnen bilden sich die Halsschlagadern oder Carotiden. Die diesen Bogen ursprünglich zugehörigen Kiemen verlieren damit an Bedeutung und werden bei den Knochenfischen ganz zurückgebildet. Von der Aorta descendens werden nun alle Teile des Körpers mit arteriellem Blute versorgt.

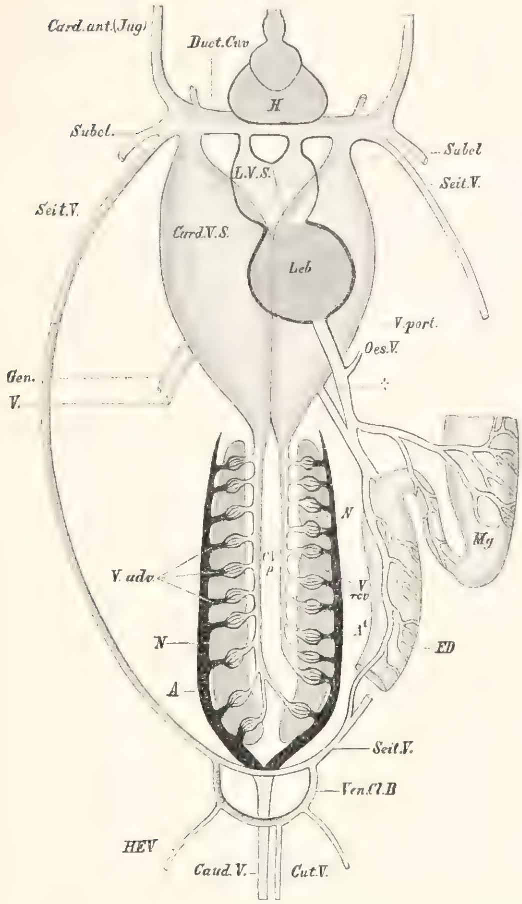


Fig. 12. Das Venensystem der Selachier. Schematisch. Card.ant (Jug) Vena cardinalis anterior (V. jugularis) Card.V.S Kardinalvenen-Sinus. Beide Sinus stehen in der Medianlinie in Verbindung. Kaud.V. Kaudalvene, welche sich am distalen Nierenende in zwei Aeste spaltet A,A′. Aus diesen gehen die Venae advehentes des Nierenpfortader-Kreislaufs (V. adv.) hervor. Duct. Cuv. Ductus Cuvieri, H Herz, Leb. Leber, L.V.S Lebervenen-Sinus. Seit.V. Seitenvene, welche aus einem im Bereich der Kloake liegenden Venennetz (Ven. Cl. B.) aus einer oder mehreren Hautvenen des Schwanzes (Cut. V.) aus den Venen der Leibesdecken und aus den Venen der Bauchflossen (HEV) hervorgeht, Subcl. V. subclavia, V. port. Leberpfortader, welche teils vom Enddarm, (ED) und Magen (Mg) teils vom Oesophagus (Oes.V) ihr Blut bezieht. Sie steht im Bereich des Enddarmes mit einem Zweig der Seitenvene in Verbindung. Ein Teil des Blutes strömt bei + in den Kaudalvenen-Sinus. In letzteren ergießen sich auch die Genitalvenen (Gen.V). V. rev. Venae revehentes des Nierenpfortader-Kreislaufs, aus welchem die rechte und die linke V. cardinalis posterior (CVP) hervorgeht.

Das Venensystem (Fig. 12) ist ungleich komplizierter. Die Hauptstämme münden in den Sinus venosus vermittels der Ductus Cuvieri (Duct. Cuv.) ein. Letztere bilden sich durch Zusammenfluß der vorderen und hinteren Cardinalvene (Card.ant. u. Card.V.S.), von denen die ersteren durch die Venae jugulares das Blut des Kopfes, die letzteren (V. cardinales posteriores) das des Rumpfes dem Herzen zuführen. Auch die Vena subclavia (Subcl.), welche das Blut von der Brustflosse bringt, öffnet sich in den Ductus Cuvieri. Die in der Schwanzgegend unterhalb der Arteria caudalis gelegene Vena caudalis (Caud. V.) gabelt sich in der Regel in der Cloakengegend in zwei Zweige, die an den Außenrand der Niere nach vorne ziehen. Während ihres Verlaufes geben sie die Venae renales advehentes (V. adv.) an dieses Organ ab und verteilen sich kapillar in demselben. Aus ihnen entspringen dann die Venae renales revehentes (V. rev.), welche sich in die Venae cardinales posteriores ergießen.

Damit ist ein Pfortadersystem der Niere geschaffen, das nun bei den einzelnen Fischen noch vielen Schwankungen unterliegt, auf das hier indessen nicht eingegangen werden kann.

In den Ductus Cuvieri (Cyclostomen) oder den Sinus venosus münden noch die Venae hepaticae ein. Alles venöse Blut, welches aus dem Tractus intestinalis, der Milz und dem Pankreas kommt, fließt in die unter dem Namen Vena portarum hepatis (V. port.) bekannte Vene zusammen, die ihr Blut in die Kapillarität der Leber ergießt.

4c) Umgestaltung des Kreislaufes bei allmählicher Ausbildung der Lungenatmung, namentlich in bezug auf die Kiemenbogen und das Herz. Mit dem allmählichen Aufhören der Kiemen- und mit dem Eintreten der Lungenatmung erleidet der Kreislauf durchgreifende Veränderungen. Es entsteht jetzt ein doppelter Kreislauf, ein großer und ein kleiner. Durch den ersteren wird das Blut vom Herzen durch den Körper und wieder zurückgetrieben, von letzterem dagegen wird es von dem Herzen zu den Lungen und zurückbefördert. Der Uebergang ist ein allmählicher. Er bahnt sich schon bei den Dipnoern an, wo das Herz zwar noch weit vorn

gegen den Kopf zu liegt, aber entsprechend der hier noch neben der Lungenatmung bestehenden Kiemenatmung eine höhere Entwickelungsstufe aufweist, die zwischen Fischen und Amphibien liegt. Das Atrium beginnt sich hier in zwei Abteilungen zu spalten durch das Auftreten eines Septums (Fig. 13 B), das in gewisser Ausdehnung auch

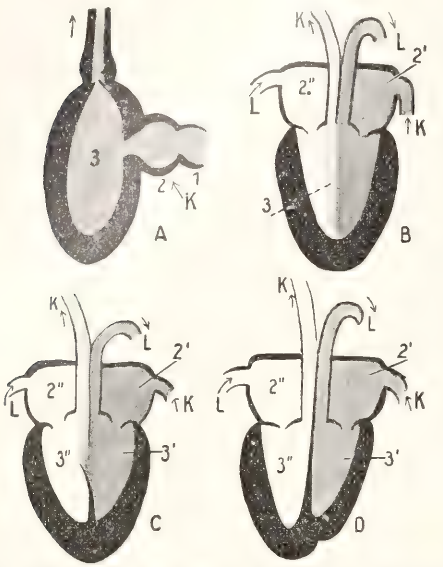


Fig. 13 A—D. Gestaltung des Herzens bei den Wirbeltieren. Schematisch. A Fisch, B Amphibium, C Reptil, D Vogel und Säuger. 1 Venensinus, 2 Atrium, 2′ 2″ rechtes, linkes Atrium, 3 Ventrikel, 3′3″ rechter und linker Ventrikel. Die Pfeile zeigen die Richtung des Blutstroms, K vom bezw. zum Körper, L von bezw. zu den Lungen. — Arterielles Blut weiß, venöses dunkel getönt, gemischtes hellgetönt. Nach Hesse-Doflein.

auf den Ventrikel übergreift. Der Sinus venosus mündet nun von den Dipnoern an bei allen mit einem Septum atriorum versehenen Wirbeltieren in den rechten Vorhof ein. Der sekundär verkürzte Conus arteriosus beginnt sich ebenfalls bei den Dipnoern in zwei Abteilungen zu trennen, so daß zwei Blutbahnen, eine mit wesentlich arteriellem und eine mit wesentlich venösem Blute nebeneinander hergehen. Erstere führt das Lungenvenenblut, welches von dem linken Atrium in die linke Abteilung des Ventrikels und von hier in die beiden vordersten Kiemenarterien getrieben wird. Das venöse Blut dagegen stammt aus der rechten Abteilung des Ventrikels und gelangt, nachdem das Blut in den 3. und 4. Kiemenarterien durchgeatmet ist, durch die entsprechenden Kiemenvenen in die Aortenwurzeln. Die paarige Arteria pulmonalis entspringt von dem vierten Vas brachiale efferens (4. Kiemenvene). Auch bei den Lungenatmern bildet sich die Arteria pulmonalis als ein Ast des hinteren Aortenbogens aus (Fig. 14 C 5). Der periphere Teil dieses Gefäßbogens, der in die Aortenwurzel einmündet, bleibt zunächst bestehen und verschwindet sowohl phylogenetisch wie ontogenetisch erst allmählich. Bei den Schildkröten z. B. besteht er während des ganzen Lebens (Fig. 14 C 7) und bei den übrigen Amnioten ist er während des embryonalen Lebens als Ductus Botalli erhalten; es wird so eine Verbindung zwischen Lungen und Körperkreislauf hergestellt. Die Sonderung der Blutbahnen führt nun auch allmählich zu einer Sonderung des Herzens in eine Körper- und eine Lungenabteilung. Zunächst bahnt sich eine Weiterentwickelung der bei den Dipnoern geschilderten Verhältnisse an. Bei den Amphibien ist das Septum atriorum immer gut entwickelt (Fig. 13 B). Am solidesten ist es bei den ausschließlich lungenatmenden Anuren ausgebildet, während es bei den Urodelen und Gymnophionen durchlöchert ist. Ein durchgehendes Septum ventriculorum dagegen ist bei den Amphibien noch nicht vorhanden. Durch das Septum atriorum erhalten wir bei den Amphibien einen rechten Vorhof (Fig. 13 B 2′), der das venöse Blut aus dem Körper (K) aufnimmt und einen linken (2″), der arterielles Blut aus den Lungen (L) empfängt. Im noch nicht durchgetrennten Ventrikel mischen sich nun die beiden Blutarten (s. Fig. 13 B 3), so daß nie reines arterielles Blut in den Körper hineingelangt. Bei den Reptilien erfährt mit der nunmehr aufgegebenen Kiemenatmung das Herz eine höhere Entfaltung, was sich namentlich in der vollständigen Trennung der beiden Herzhälften voneinander zeigt (Fig. 13 C). Das Septum atriorum ist nirgends mehr durchbrochen. Auch der Ventrikel ist mehr oder weniger vollständig durch eine Zwischenwand in zwei Kammern geteilt (3′ u. 3″). Nur bei den Krokodiliern ist eine vollständige Trennung eingetreten, bei den übrigen Reptilien besteht noch ein Loch in der Zwischenwand, wodurch die beiden Herzkammern miteinander kommunizieren können. Das arterielle Blut des linken Ventrikels (Fig. 13 C 3″) kann sich so noch mit dem venösen der rechten Kammer mischen. Die mehr oder weniger gut ausgebildete Trennung des Ventrikels hängt aufs engste mit dem Maße der Ausbildung der Lungen zusammen. Ist das Herz vollständig durchgetrennt (s. Fig. 13 D), so muß, da die linke und rechte Hälfte sich gleichzeitig zusammenziehen, mit jedem Herzschlag aus dem rechten Ventrikel ebensoviel Blut durch die Lungen in die linke Vorkammer befördert werden, wie aus dem linken Ventrikel durch den Körper in das rechte Atrium. Ist also die

Lunge noch nicht soweit ausgebildet, daß ihre Kapillaren für solche Blutmengen Raum genug bieten, so muß zum Ausgleich etwas von dem venösen Blut, das dem rechten Herzen aus dem Körper zugeführt wird, wieder an den Körperkreislauf abgegeben werden. Dies geschieht teils durch Unvollständigkeit des Septum ventriculorum, teils durch den Botallischen Gang, der die Arteria pulmonalis mit der Aortenwurzel verbindet.

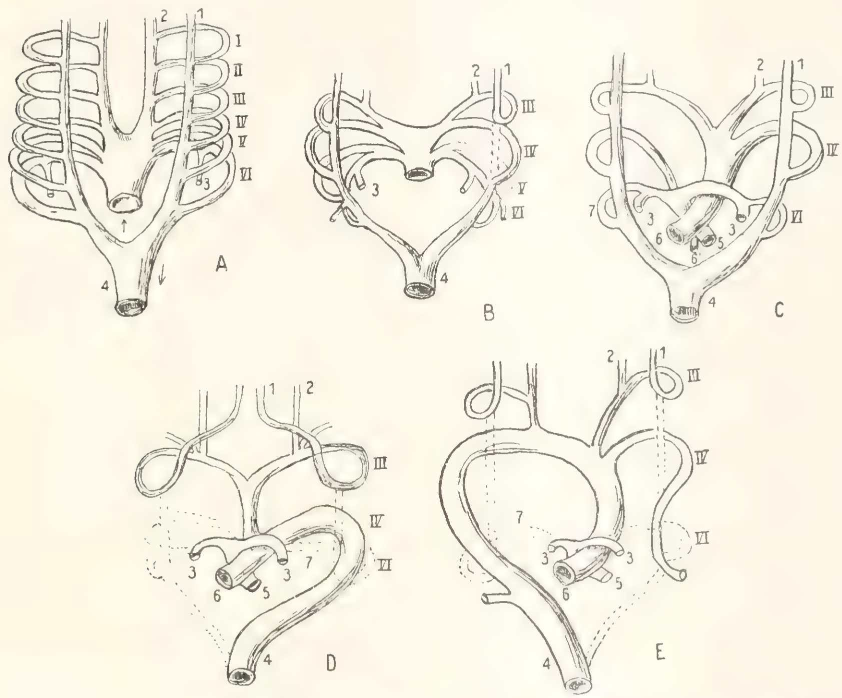


Fig. 14 A—E. Schema der Aortenbogen bei verschiedenen Wirbeltierklassen, von der Rückseite gesehen. A Grundschema (unter Weglassung der Lungenarterien auch für Selachier geltend), B Frosch, C Reptil, D Vogel, E Säuger. I bis VI Aortenbögen, 1 innere, 2 äußere Carotis, 3 Arteria pulmonalis, 4 Aorta, 5 Wurzel der Lungenarterien, 6 Aortenwurzel, 6′ rechte Aortenwurzel, 7 Botallischer Gang. Nach Hesse-Doflein.

Bei den Vögeln und Säugetieren ist die Scheidung der Atrien und Ventrikel stets eine vollkommene (Fig. 13 D). Nirgends kann sich also das venöse Blut mit dem arteriellen mischen. Die Ventrikel nehmen jetzt gegenüber den Atrien immer mehr an Bedeutung zu, was sich besonders in ihrer stärkeren Muskulatur ausprägt.

Von den Ventrikeln ist wiederum der linke der stärkere, weil er den Körperkreislauf zu besorgen hat, bei dem viel mehr Widerstände in Betracht kommen, als bei dem Lungenkreislauf. Der Blutdruck ist hier beim Hund z. B. $2^1/_2$mal so groß als im rechten Ventrikel. Bei den Säugern und auch den Vögeln nimmt das rechte Atrium durch die obere und untere Hohlvene das Körpervenenblut so wie das eigene Blut des Herzens (Vena coronaria cordis) auf. Eine wohl ausgebildete Artrioventrikularklappe ist vorhanden, die bei den meisten Säugern aus drei membranösen Zipfeln besteht, deren Ränder durch sehnige Fäden mit papillenartigen Muskeln verbunden sind, die von der Herzwand ausgehen. Die Klappe wird hier als Valvula tricuspidalis bezeichnet.

Die linke Atrioventrikularklappe besteht bei Vögeln und Monotremen aus drei, bei Säugern nur aus zwei Zipfeln und wird daher hier als Valvula bicuspidalis bezeichnet. Charakteristisch und unterscheidend für Vögel und Säuger ist, daß bei ersteren der rechte, bei letzteren der linke Aortenbogen persistiert. Bei allen denjenigen Wirbeltieren, bei denen das Herz zwei Kammern und zwei Vorhöfe besitzt, arbeiten zwar die gleichnamigen Abschnitte gleichzeitig wie bei den niederen Vertebraten, jedoch geht stets die Tätigkeit der Vorhöfe der der Kammern voran, so daß die Kammersystole erst beginnt, wenn die Vorhöfe bereits wieder in Diastole eingetreten sind; während der Systole treibt der betreffende Herzteil sein Blut aus, während der Diastole und der damit ver-

bundenen Erweiterung seines Binnenraumes füllt er sich wieder mit Blut.

4d) Arterien der Amphibien und Amnioten. Kurz eingegangen sei jetzt noch auf die vom Herzen ausgehenden Gefäße der lungenatmenden Wirbeltiere. Wir müssen dabei auf die Aortenbögen der Fische oder der Amniotenembryonen zurückgehen (Fig. 14 A und Fig. 11 A, B), denen sie, soweit sie vorhanden sind, morphologisch entsprechen. Der Nachweis ist leicht durch entwickelungsgeschichtliche Untersuchungen möglich, denn die lungenatmenden Wirbeltiere wiederholen in ihrer Entwickelung die Gefäßanordnung der Fische (s. Fig. 11 A). Selbst die bei den Fischen zwischen den Aortenbögen liegenden Kiemenspalten treten noch andeutungsweise auf, so daß mit voller Sicherheit angenommen werden muß, daß wir hier eine Vererbung alter Einrichtungen vor uns haben, die funktionell bedeutungslos geworden, morphologisch aber erhalten sind. Die Rückbildungserscheinungen, die wir nun bei den lungenatmenden Wirbeltieren beobachten, lassen sich leicht von dem beifolgenden Schema (Fig. 14 A—E) ableiten. Figur 14 A zeigt die Verhältnisse bei den Selachiern, wo noch sechs Aortenbögen (I bis VI) erhalten sind und von denen drei bis sechs den Kiemenbögen angehören. Die ersten beiden werden schon bei den Knochenfischen teilweise, bei den Amphibien und Amnioten vollständig rückgebildet. Aus dem dritten Aortenbogen entwickeln sich die Blutbahnen, die zum Kopfe hinführen, die Carotis interna und externa (1 u. 2). Der vierte Aortenbogen liefert bei den Lungenatmern den Gefäßbogen, der das Blut des linken Herzens zur Aorta und damit zu dem Herzen hinführt. Bei den Amphibien (Fig. 14 B) bleibt der Bogen beiderseits bestehen. Bei manchen Reptilien (Fig. 14 C) dagegen entspringt der linke Bogen unter Kreuzung mit dem rechten aus dem rechten Ventrikel. Er führt damit einen Teil des venösen Blutes in die Aorta, während das zum Kopf gehende Blut nicht vermischt wird. Bei den Vögeln (Fig. 14 D) schwindet der linke vierte Bogen vollständig und nur der rechte bildet die Aortenwurzel (6). Bei den Säugern ist es umgekehrt (Fig. 14 E), allerdings schwindet der rechte hier nicht vollständig, sondern dient in seinem Anfangsteil als Arteria subclavia der rechten Vorderextremität. Das Stück der Aorta, das zwischen den beiden abgehenden Carotiden liegt, wird als Arteria anonyma bezeichnet (Fig. 16 *). Der sechste Aortenbogen liefert überall den Anfang der Lungenarterie (3). Letztere wird zur Hauptbahn, während die ursprüngliche Verbindung zur Aorta zu einer Nebenbahn, zu dem vorher erwähnten Ductus Botalli (7) herabsinkt. Der Ursprung der Arteria pulmonalis aus dem Kammerteil des Herzens wird von dem Truncus arteriosus durch eine Scheidewand getrennt, die so angeordnet ist, daß das

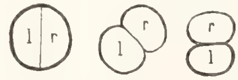


Fig. 15. Drei Schemata (Querschnitte) durch die Aortenwurzel, um den Verlauf der Scheidewand zwischen Aorta (l) und Lungenarterie (r) zu zeigen. III, IV, VI dritter, vierter, sechster Aortenbogen.

Blut aus der rechten Herzkammer in die dorsal gelegene Lungenarterie einfließen muß; so kommt es, daß die Arteria pulmonalis venöses Blut empfängt (Fig. 15 und Fig. 13 D. Zur Ergänzung vergleiche noch Fig. 16, das Herz des Menschen mit den abgehenden Arterien).

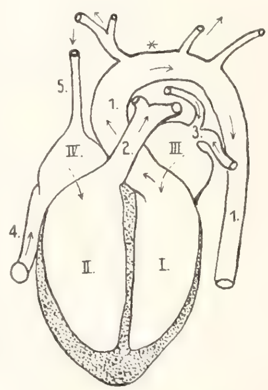


Fig. 16. Herz des Menschen schematisiert. I linker Ventrikel, II rechter Ventrikel, III linkes Atrium, IV rechtes Atrium; 1 Aorta mit abgehenden Carotiden. 2 Arteria pulmonalis, 3 Vena pulmonalis, 4 Vena cava inferior, 5 Vena cava superior, * Aorta anonyma.

Abgesehen von den soeben geschilderten Abänderungen der Aortenbögen, kehren in bezug auf das Arteriensystem die von den Fischen ererbten Grundzüge wieder. Außer den vorgenannten Arterien sollen jetzt kurz noch die übrigen Arterien der Amphibien (Fig. 17) und Amnioten geschildert werden. Nachdem die Aorta sich aus den Kiemenvenen gebildet hat, zieht sie subvertebral in der Längsachse des Körpers bis in den Schwanz hinein. Segmentweise gehen nun von hier Aeste ab, zu denen die Arteria subclavia und die ischiatica (s. Fig. 17) gehören, die die vorderen und hinteren Extremitäten versorgen. Die Subclaviae können allerdings auch von den Kiemenbögen abgehen. Eine allmähliche Entfaltung ist in bezug auf die Eingeweidearterien von den Amphibien an nachweisbar. Es gehen von der Pars abdominalis der dorsalen Aorta eine Reihe von gleichmäßigen Aesten ab, die den Mitteldarm versorgen, ein weiterer kräftigerer Ast geht zum Rectum und bildet die Rectalarterie, letztere vereinigt sich mit den Gefäßen des Mitteldarms zu einem größeren Stamme, zu der Arteria coeliaco-

mesenterica. Bei den Urodelen geht ferner aus jeder Subclavia eine Arteria cutanea magna ab (Fig. 17), die in die Arteria ischiatica einmündet. Aus dem Aortenbogen geht je eine Arteria vertebralis (Fig. 17) ab, die mehrfach mit der dorsalen Aorta kommuniziert. Bei den Säugetieren hat sich nur der linke Aortenbogen erhalten, von ihm gehen dann noch die Subclaviae und die Kopfgefäße ab. Die Arteria intestinalis zerfällt wieder in zwei Hauptgruppen, eine derselben versorgt den Tractus intestinalis mitsamt seinen Adnexen, die andere ist für das Urogenitalsystem bestimmt. Das Endstück der dorsalen Aorta, die Aorta caudalis, wird bei den Anthropoiden rudimentär und wird jetzt Arteria sacralis media genannt.

In die freie Extremität übergehend, wird die Arteria subclavia zur Arteria axillaris und weiter zur Arterie des Oberarms, zur Arteria brachialis. Diese zerfällt wieder in zwei für den Vorderarm bestimmte Aeste, die Arteria radialis und ulnaris. Für die hintere Extremität bildet die Ischiatica bei den Säugetieren das ursprüngliche Hauptgefäß der hinteren Extremität, von ihr spaltet sich eine Iliaca interna und externa ab, deren Hauptast die Arteria femoralis ist. Entwickelungsgeschichtlich ist die Arteria femoralis eine selbständige Bildung und ersetzt zum Teil die zuerst angelegte Arteria ischiatica.

4e) Venen. Das Venensystem hat beim Uebergang der Wirbeltiere zum Landleben weitgehende Veränderungen erlitten. Während der Fötalzeit allerdings finden wir, daß

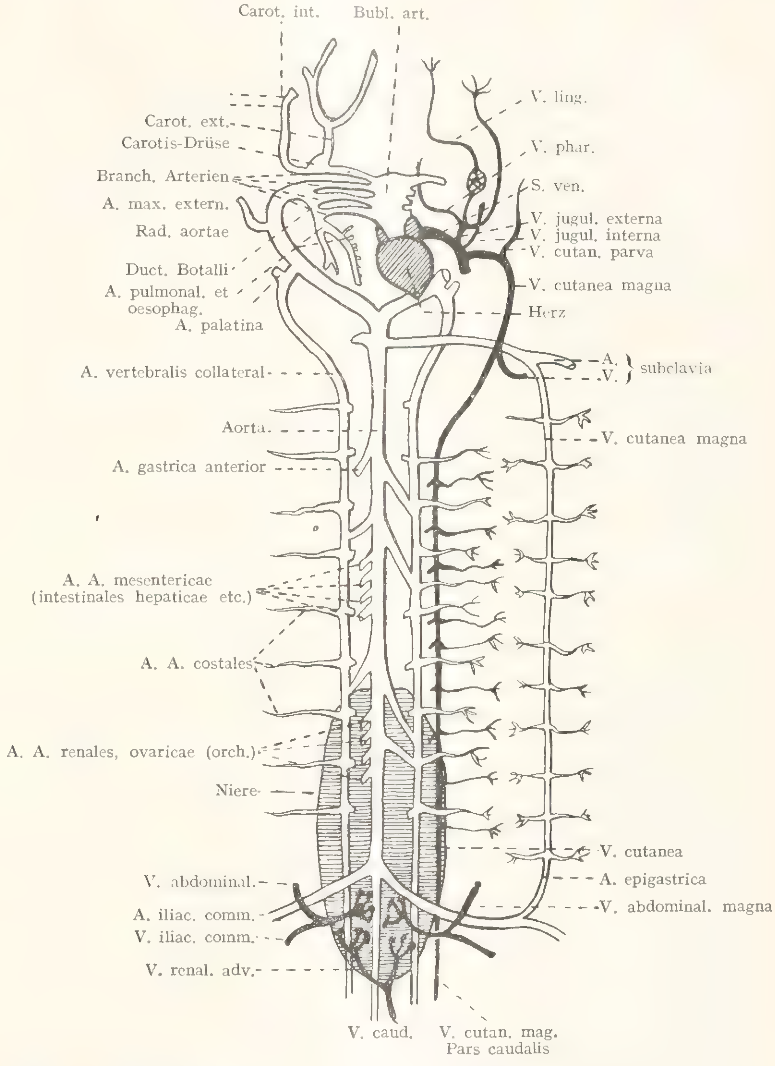


Fig. 17. Arterielles (z. T. auch venöses) Gefäßsystem von Salamandra macul. und Triton taen. Mit Zugrundelegung der Abbildungen von Bethge.

bei den höheren Vertebraten noch dieselben Zustände obwalten, wie bei den Fischen (s. Fig. 12), deren Venensystem ja schon geschildert wurde. Bereits bei den Dipnoern bahnt sich die Neubildung einer großen unteren Hohlvene (Vena cava posterior) an. Sie entsteht als neue selbständige Vene von der Vena hepatica und zwar aus dem obersten Teile der Vena subintestinalis, während ihr hinterer Abschnitt aus der Verschmelzung der hintersten Teile der Cardiales posteriores hervorgeht. Die untere

Hohlvene (Fig. 18 A—C, cs) wird zur Hauptvene für den ganzen hinteren Körper; dagegen werden die hinteren Cardinalvenen

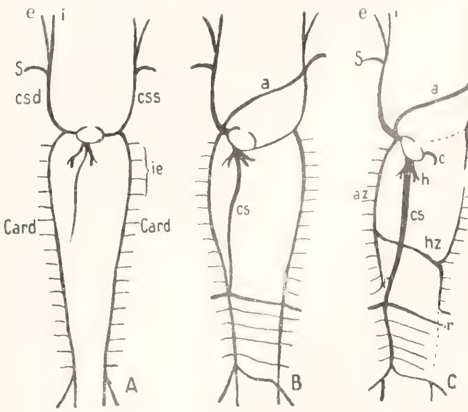


Fig. 18 ABC. Veränderungen im Gebiete der oberen Hohlvene. Nach Gegenbaur. Etwas verändert. B Beginn der Vereinigung, C Vollzug derselben. a Anastomose, c Kranzvene, az Azygos, hz Hemiazygos, e,i Vena jugularis externa et interna, cs Vena cava, card. Kardinalvene, csd Vena card. sup. dextra, css Vena card. sup. sinistra, h Vena hepatica, r Vena renalis, ic Venae intercostales, s Vena subclavia.

(card.) zu schwächeren Venen rückgebildet. Die vorderen Cardinalvenen werden zu den Venae jugulares (e, i). Die Fortsetzungen der Jugularvenen nebst dem Ductus Cuvieri werden, nachdem sie die von den Vordergliedmaßen kommende Vena subclavia (s) aufgenommen haben, als obere Hohlvenen (Venae cavae superiores) von der unteren unterschieden. Bei den Mammaliern erscheinen die unteren Cardinalvenen nur als Zweige der oberen Hohlvenen. Bei den Placentaliern bleibt nur die rechte obere Hohlvene vollständig erhalten, während die linke eine bedeutende Reduktion erfährt (s. Fig. 18 A—C). Das Blut der letzteren wird durch eine Queranastomose (a) in die rechte übergeführt. Diese Anastomose, sowie das Stück der rechten Vena cava superior von der Mündung der ersteren bis zum Abgang der Vena subclavia werden als Vena anonyma sinistra und dextra bezeichnet. Wird nun auch noch das Blut der linken unteren Cardinalvene (Vena hemiazygos, hz) durch eine Querverbindung in die rechte Cardinalvene geleitet (Vena azygos, az), so gelangt das Blut von beiden Seiten in das Gefäß der rechten Seite (Vena azygos). Das Azygossystem steht nun außerdem in der Lumbal- und Beckengegend mit dem Quellgebiet der unteren Hohlvene in Verbindung und stellt so eine wichtige Verbindung zwischen der oberen und unteren Hohlvene dar.

Während der Leberpfortaderkreislauf bei allen Tieren wiederkehrt, ist ein Nierenpfortaderkreislauf bei Vögeln und Säugetieren in Fortfall gekommen. Bei den Amphibien dagegen kommt er noch in derselben Weise zustande wie bei den Fischen.

Erwähnt werden müssen noch die Extremitätenvenen der Amphibien und Amnioten. Bezüglich der Anlagen herrscht überall völlige Uebereinstimmung. Im erwachsenen Zustande ist namentlich ein Unterschied zwischen den beiden genannten Tiergruppen in bezug auf die Versorgung der Zehen zu konstatieren. Die versorgenden Hauptstämme für die vordere und hintere Extremität sind die Vena subclavia und iliaca.

5. Die Wundernetze. In der Regel geschieht die Verteilung der Blutgefäße im Körper unter allgemeiner Verästelung der einzelnen Stämme. Aus diesen feinsten Verzweigungen der Arterien und Venen geht dann das Kapillarnetz hervor, welches beiderlei Blutgefäße miteinander verbindet. In manchen Körperteilen kommt es nun zu einer ganz abweichenden Verteilung der Gefäße. Venen und Arterien teilen sich dann nicht sukzessive wie es beim Kapillarnetz der Fall ist, sondern plötzlich in eine Anzahl feiner Aeste, die sich mit oder ohne Anastomosenbildung entweder in das Kapillarsystem verlieren oder bald sich wieder in einen Stamm sammeln. Derartige Gefäßverteilungen bezeichnet man schon seit langem als Wundernetz oder Rete mirabile. Die Bedeutung dieser Netze liegt wahrscheinlich darin, eine Verlangsamung des Blutstromes und eine Vergrößerung der Wandoberflächen der Gefäßbahnen hervorzurufen, woraus dann eine Veränderung der Diffusionsverhältnisse der ernährenden Flüssigkeit resultieren muß. Geht das Gefäß nach seiner Auflösung wieder in einen Gefäßstamm über, so nennt man das Wundernetz bipolar oder amphizentrisch. Bleibt dagegen das Gefäßnetz aufgelöst, so wird diese Bildung als diffuses, unipolares oder monozentrisches Wundernetz bezeichnet. Handelt es sich hierbei nur um Arterien oder nur um Venen, so hat man es mit einem Rete mirabile simplex, bei Mischung beiderlei Gefäße aber mit einem Rete mirabile duplex zu tun. Die Wundernetze finden sich außerordentlich zahlreich in der ganzen Wirbeltierreihe, so bei den Fischen in der Chorioides des Auges, wo man sie Choroidaldrüse genannt hat. Mannigfach sind sie auch an der Schwimmblase und in den Cerebralarterien verteilt. Häufig finden sie sich an der Pfortader und der Schwanzregion der Eidechsenwirbelsäule. Bei den Säugetieren kommen sie im Gebiete der Mesenterialgefäße bald an Venen, bald an Arterien gebunden vor. Auch die Glomeruli der Nieren können als arterielle Wundernetze

bezeichnet werden, damit treten letztere dann in den Bereich der normalen Einrichtungen. Am stärksten sind die Wundernetze namentlich an den Extremitäten der Säuger entwickelt, z. B. bei den Edentaten, aber auch bei den Pinnipediern, Nagern, Beutlern und Halbaffen.

Unsere Kenntnisse der Wundernetze sind bis jetzt kaum über das hinaus gekommen, was die bloße morphologische Beschreibung ergeben hat. Namentlich ist die Physiologie dieser Gebilde noch völlig unbekannt.

6. Lymphgefäßsystem und Lymphdrüsen. 6a) Die Lymphgefäße. Bei den Wirbeltieren ist eine besondere Coelomflüssigkeit nicht vorhanden. Man unterscheidet aber neben dem Blut noch eine andere Flüssigkeit, die Lymphe. Das Lymphgefäßsystem wird durch eine Reihe von Cirkulationsgefäßen gebildet, die sich durchaus von den Blutgefäßen unterscheiden. Nur dort wo die Lymphe durch Lymphgefäße in das venöse System übertritt, sind diese Gefäße venenartig. Sonst aber sind die Lymphgefäßwände immer sehr dünn, ihre Wand setzt sich nur aus einem auskleidenden Endothel zusammen. Mitunter erweitern sich diese Gefäße z. B. bei den Fröschen zu großen subkutanen, lakunären Lymphräumen. Aehnliche Gebilde finden sich auch bei den Ichthyopsiden um die Keimdrüsen herum gelagert und in den Mesenterien. Das Lymphgefäßsystem steht häufig in Verbindung mit dem Coelom und zwar vermittels Oeffnungen in der Peritonealmembran.

Die Verteilung der Lymphgefäße variiert außerordentlich bei den verschiedenen Gruppen. Eine detaillierte vergleichende Studie dieses Systems ist bisher noch nicht möglich, zumal auch unsere Kenntnisse der Entwickelung des Lymphsystems noch lückenhaft sind. Die ersten Lymphgefäße treten, so weit bekannt, bei den Wirbeltieren erst dann auf, wenn das Blutgefäßsystem bereits angelegt ist. Sie nehmen ihren ersten Ursprung von embryonalen venösen Bahnen, bezw. von der embryonalen Auskleidung derselben. Stets kommt es zu einer paarigen symmetrischen Anlage und zwar sind die im Embryonalkörper zum erstenmal auftretenden Lymphräume in ganz ähnlicher Weise angeordnet wie die ersten Venenstämme. Die ersten auftretenden Gefäße liegen in der Nachbarschaft des Ductus Cuvieri; später erst wachsen die buchtigen Lymphräume zu Gefäßen aus.

Bei den Fischen ist ein außerordentlicher Reichtum von Lymphkapillaren unter der Haut vorhanden, die sich auch in das Unterhautbindegewebe und zwischen die Muskeln hinein erstrecken. Die größeren Stämme finden sich um das Herz und die ventrale Aorta herum gelagert. Sie stellen die Lymphreservoire dar.

Weit verbreitet, hauptsächlich bei den Anamniern sind sogenannte Lymphherzen, die man auch noch bei einem Teil der Sauropsiden findet. Sie treten im Bereich der Mündung der Lymphgefäße in den Venen auf und stellen pulsierende Säcke dar, die mit einem Klappenapparat versehen sind, sie liegen entweder unter den Caudal- oder Sacralwirbeln oder auch im Thorax dorsal vom Herzen.

Bei den Sauropsiden und Säugetieren wird ein spezieller großer Stamm ausgebildet, der Ductus thoracicus. Er legt sich in Verbindung mit dem Darmkanal an und nimmt die Lymphe sowohl aus den reproduktiven und exkretorischen Organen als auch von dem Darmkanal her auf. In den Ductus thoracicus mündet vom Darm her der Chylusgang ein. Die Lymphe gelangt von dem Ductus thoracicus bei den Sauropsiden in die rechte Vena brachiocephalica, bei den Säugern in die linke. Bei Vögeln und Säugetieren sind Klappen in den größeren Lymphstämmen entwickelt, die ein Zurückfließen der Flüssigkeit verhindern.

6b) Lymphe und lymphbildende Drüsen. Das Quellgebiet der Lymphe liegt teils in den Geweben, teils im Chylus im Bereich des Darmkanals. Die Lymphe selbst besteht aus einer Flüssigkeit, dem Plasma und aus zelligen Elementen, den Lymphkörperchen oder Leukocyten. Die Lymphe wird dadurch gebildet, daß durch die feinen Wände der Blutkapillaren, aus dem Blutplasma eine Flüssigkeit hindurch filtriert, mit der auch durch die Kapillarenwand weiße Blutkörperchen auswandern. Die Lymphe durchdringt die Gewebe und führt ihnen Nahrung zu. Was nicht zur Ernährung gebraucht wird, sammelt sich in Lückenräumen, dem sogenannten Lymphgefäßsystem an. Innerhalb dieses Systems finden sich an manchen Stellen Zellwucherungen, die Lymphdrüsen, in denen es zur Neubildung von weißen Blutkörperchen kommt. Ein Lymphknoten (Fig. 19) hat gewöhnlich eine bohnenförmige Form mit einem Hilusteil an der eingebuchteten Seite. Hier treten die Vasa efferentia (vef.) aus dem Knoten heraus, während von der ganzen übrigen Oberfläche die Vasa afferentia (vaf) die Lymphe in den Knoten hineinbringen. Der Knoten ist von einer bindegewebigen Hülle umgeben (k), von der Trabekel (t) in das Innere des Knotens hineinziehen. Zwischen den Trabekeln liegt außerhalb die Rindenzone, innerhalb die Markssubstanz (n); in letzterer findet die Vermehrung der Lymphzellen statt (Fig. 19).

Die meisten Lymphknoten kommen in den Schleimhäuten und entlang dem ganzen

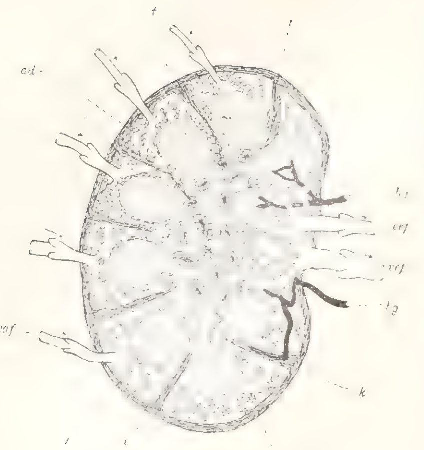


Fig. 19. Schematischer Längsschnitt durch einen Lymphknoten. vef Vasa efferentia, vaf Vasa afferentia, bg Blutgefäß, k Bindegewebskapsel, t Trabekel, ad adenoides Gewebe, v Lymphräume, f Follikel, n Marknetz.

Lymphfilter in den Lymphstrom, während die Milz und die Blutlymphdrüsen als Blutfilter in den Blutstrom eingeschaltet sind. Nach Weidenreich ist die gemeinschaftliche Aufgabe aller drei Bildungen, der Milz sowohl als auch der Blutlymphdrüsen und eigentlichen Lymphdrüsen, insofern ein und dieselbe, als sie in der Neuschaffung von Lymphkörperchen besteht, deren Bildungsstätten alle drei genannten Organe sind.

7. Struktur der Blutgefäße bei Wirbellosen und Wirbeltieren. Gewöhnlich sind alle Blutgefäße, auch die der Wirbellosen, mit einem Endothel oder Vasothel ausgekleidet. Bei den Arthropoden entbehren sämtliche, bei den Mollusken Herz- und Hauptarterie des Vasothels. Bei den Bahnen unterscheidet man Diffusions- und Leitungsbahnen. Die Diffusionsbahnen bestehen bei den höheren Tieren aus einem Kapillarnetz, die bei den niederen Tieren duch Lückenräume zwischen den Geweben, sogenannte Sinusse, die gar keine oder nur eine sehr dünne Eigenwandung haben, ersetzt werden. Der Bau der Leitungsbahnen, mit Ausnahme des Herzens, ist im Prinzip bei Wirbellosen und Wirbeltieren gleich. Sie sind innen mit einem Endothel ausgekleidet (Fig. 20), das mit einer unmittelbar anliegenden Grenzlamelle zusammen die Intima des Gefäßes bildet. Darauf folgt die muskulöse Tunica media (Fig. 20) mit meist ausschließlich bindegewebig-elastischer, auch Ring-, selten Längsmuskelfaserstruktur und die bindegewebige Tunica externa (Adventitia, Fig. 20), welche in das umgebende Bindegewebe übergeht. Bei den Evertebraten wird die Grenzlamelle zum Unterschied von den Vertebraten nirgends vom spezifischen elastischen Gewebe gebildet. Wie schon erwähnt, entbehren die Gefäße der Arthropoden stets und die der Mollusken vielfach des Endothels. Vielfach produziert die Gefäßwand und zwar die Intima Klappen oder taschenförmige Ventile (Fig. 21 A, B), die so eingerichtet sind, daß sie durch den normalen Blutstrom an die Wand gedrückt werden. Sie machen eine Cirkulation im gleichbleibenden Sinne möglich, da sie sich bei Rückstauung des Blutes schließen würden (Fig. 21 A). Bei vielen Anneliden kommt ein sogenannter Herzkörper als Wucherung

Darmkanal (Solitär-Follikel, Peyersche Drüsenhaufen) vor.

Zur Bildung von weißen Blutkörperchen dient auch die Milz. Sie stellt die am höchsten differenzierte Lymphdrüse dar. Sie unterscheidet sich von den Lymphknoten dadurch, daß ihr zu- und ableitende Lymphgefäße fehlen, dadurch steht sie den Blutlymphdrüsen näher. Die Lymphdrüsen sind als

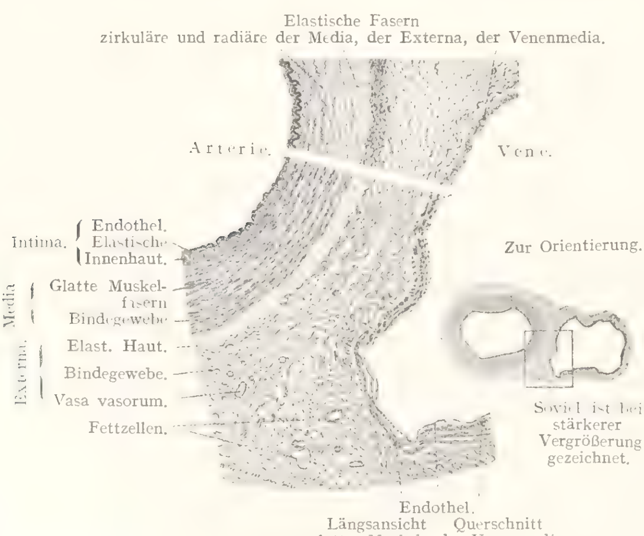


Fig. 20. Stücke zweier Querschnitte durch die gleiche Arterie und Vena ulnaris des Menschen. 50mal vergrößert. Der obere Querschnitt zeigt Färbung der elastischen Fasern. Die Media der Vene zeigt nur links unten eine regelmäßige dünne Ringmuskulatur, aber sowohl oben wie rechts ist die Muskulatur in Ring- und Längslage geteilt. Nach Stöhr.

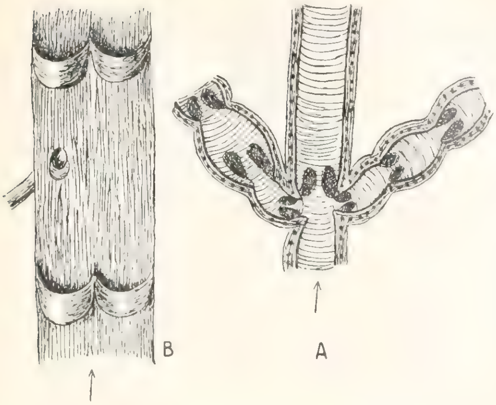


Fig. 21 AB. Ventileinrichtung an Blutgefäßen. A Rückengefäß mit abgehenden Gefäßschlingen beim Regenwurm, mit Klappenventilen. Nach R. S. Bergh. B Stück einer menschlichen Vene, der Länge nach geöffnet, mit 2 Paar Taschenventilen. Von links her mündet eine kleine Vene ein. Nach Gegenbaur. Die Pfeile geben die Richtung des Blutstromes an.

des Vasothels vor, dessen Bedeutung fraglich ist.

Die Gefäße werden nach der Richtung des Blutstromes in Arterien, wenn das Blut sich in ihnen vom Herzen fortentfernt oder in Venen, wenn das Blut zum Herzen hinströmt, unterschieden. Die Arterien führen mit Ausnahme der Arteria pulmonalis oder der Kiemenarterien arterielles, die Venen mit Ausnahme der Lungenvene, venöses Blut.

Bei den Wirbeltieren ist der Bau der Arterien und Venen verschieden (s. Fig. 20). Die Wand der Arterien ist im allgemeinen dicker, elastischer und viel reicher an glatten Muskelfasern als diejenige der Venen. Prinzipiell jedoch ist der Bau der beiden Gefäßarten der gleiche. Bei der Vene ist, da sie einen geringeren Druck auszuhalten hat, die Tunica media außerordentlich schwach ausgebildet. Ein Charakteristikum der Venen sind ferner die vorhin erwähnten Gefäßklappen (Fig. 21 B).

Die letzten feinsten Ausbreitungen der Gefäße sind die Haargefäße oder Kapillaren. Sie stellen die Verbindung zwischen Arterien und Venen her. Der Uebergang der ersteren in die Kapillaren erfolgt durch eine Vereinfachung der Gefäßwand, in der Weise, daß die Tunica media schließlich vollständig schwindet und die Externa immer feiner wird. Schließlich bleibt nur die Intima übrig, die sich ebenfalls bis auf das Endothel reduziert. Die Wand der Kapillaren besitzt eine echte Kontraktilität, die dadurch bedingt wird, daß unter Nerveneinfluß stehende Muskelzellen parallel zur Längsachse der Gefäße sich anordnen.

Das Herz ist das Zentralorgan des Gefäßsystems. Auf seine allmähliche Herausbildung war schon bei dem Gefäßsystem der Wirbellosen und Wirbeltiere hingewiesen worden. Bei den Wirbellosen unterscheidet sich der Bau des Herzens noch nicht wesentlich von dem der Gefäße und auch bei den Wirbeltieren ist es im Prinzip von gleichem Bau mit den größeren Gefäßstämmen.

Es besteht bei Vertebraten aus drei Häuten, dem Endocardium (Intima der Gefäße), der gewaltig entwickelten Muskelhaut, dem Myocardium (Media der Gefäße) und dem Epicardium (Externa der Gefäße). Das Endocardium ist an seiner der Herzhöhle zugewandten freien Oberfläche mit einer einfachen Lage platter unregelmäßiger polygonaler Endothelzellen überzogen. Darunter liegt eine bindegewebige Haut. Das Myocardium besteht aus einem gestreckten Netz von Muskelfasern, die zum Unterschied von den Muskelfasern der Gefäße deutlich längs- und quergestreift sind. Die einzelnen Fasern sind außerordentlich fest ineinander gefügt durch kurze schiefe oder quere Abzweigungen der Muskelfasern, die eng ineinandergreifen. Das Epicardium endlich ist eine bindegewebige, von Fettzellen und elastischen Fasern durchsetzte Haut, welche an der Außenfläche von einem einschichtigen Plattenepithel überzogen ist. Das Herz selbst wird von dem Herzbeutel umgeben, dem Pericardium, welches aus derbem, mit elastischen Fasern durchsetztem Bindegewebe besteht. An der dem inneren Herzen zugekehrten Oberfläche ist es mit einem einfachen Plattenepithel überzogen.

Das Herz dient gleichzeitig als Druck- und Saugpumpe. Bei der Kontraktion der Herzwände (Systole) wird das Blut in die Arterien und in den Körper hineingepreßt und bei der darauf folgenden Erschlaffung (Diastole) erweitert sich das Herz wieder und das venöse Blut strömt hinein. Wo, wie bei niederen Tieren, ein besonderes Herz fehlt, bestimmt die Kontraktion der Gefäße selbst die Blutrichtung.

Die Verzweigung der Blutgefäße stellt die vollkommenste Rohrleitung dar, welche wir kennen. Die Wandung der Blutgefäße hat nämlich die wunderbare Fähigkeit, sich der hämodynamisch bedingten Eigengestalt des Blutstrahles so anzuschmiegen, daß z. B. die Lichtung der Gefäße an den Verästelungen die Gestalt eines aus einer ovalen Oeffnung frei in die Luft ausspringenden Flüssigkeitsstrahles erhält. Infolgedessen erfolgt die Verteilung des Blutes mit dem Minimum an Reibung und an Wandungsmaterial, somit auch einem Minimum an Betriebsenergie (Roux).

8. Das Blut. 8a) Bestandteile der Blutflüssigkeit.[1]) Im Blute unterscheidet

[1]) Vgl. für das folgende den Artikel „Blut".

man Plasma und Formelemente; letztere sind zellig und bestehen aus den Blutkörperchen. Bei den niederen Tieren ist noch kein Unterschied zwischen einer Lymph- und Blutflüssigkeit vorhanden. Die Unterscheidung von Lymph- und Blutzellen ist daher bei den Avertebraten im allgemeinen noch nicht möglich. Die Zellen sind hier farblos und zeigen eine amöboide Bewegung. Sie wären also am ersten noch mit den weißen Blutkörperchen oder Leukocyten der Wirbeltiere zu vergleichen. Bei den letzteren kommen dann noch unbewegliche rote Blutkörperchen, die Erythrocyten, hinzu, die in ihrer Form konstant sind. Sie sind Träger eines roten Farbstoffes, des Hämoglobins, der in den Atmungsorganen befähigt ist, eine leichte chemische Verbindung mit dem Sauerstoff einzugehen. Diese Bindung ist wenig beständig und gibt in den Organen, wo wenig Sauerstoffspannung herrscht, denselben wieder ab.

Das Hämoglobin, das einen eisenhaltigen Eiweißkörper darstellt, ist auch bei den Wirbellosen schon weit verbreitet. Hier ist es jedoch nicht an die Blutkörperchen gebunden, sondern an die Flüssigkeit selbst, an die Hämolymphe (einige Ausnahmen s. weiter unten). Es kommt schon bei manchen Schnurwürmern vor. Ferner bewirkt es die Rotfärbung der Blutflüssigkeit beim Regenwurm und anderen Oligochaeten, ebenso bei einigen Egeln und den Gephyreen. Auch im Blut von Planorbis, manchen Lamellibranchiaten, sowie einigen niederen Krebsen (Branchipus), kommt es vor. Ein anderer weit verbreiteter Sauerstoffträger ist das Hämocyanin. Es ist von blauer Farbe und enthält Kupfer an einen Eiweißkörper gebunden. Dieser Stoff kommt vor bei manchen Muscheln (Anodonta und Unio), bei vielen Schnecken (Helix, Murex, Triton usw.) und bei Cephalopoden. Ferner findet sich das Hämocyanin im Blute der Decapoden, der Skorpionen und einiger echter Spinnen. Wie das Hämoglobin bei Sauerstoffspeicherungen intensiv rot wird, so färbt sich das Hämocyanin intensiv blau, während beide bei Sauerstoffabgabe abblassen. Man kann also schon an der Farbe des Blutes sauerstoffreiches arterielles und sauerstoffarmes venöses unterscheiden.

Als gelegentlich vorkommende Sauerstoffträger wären noch das rötliche Echinochrom in den Blutzellen mancher Seeigel, das grüne Chlorocruorin mancher Borstenwürmer (Sabella, Spirographis u. a.) und das an die Blutkörperchen mancher Gephyreen (Sipunculus) gebundene rote Hämerythrin zu erwähnen. Auch ungefärbte Eiweißstoffe, die Achroglobine, besitzen hier und da die Fähigkeit lockerer Sauerstoffbindung und wahrscheinlich sind diese Stoffe weiter verbreitet als man bisher weiß.

Bei den Wirbeltieren unterscheiden wir rote Blutzellen oder Erythrocyten, die bei allen Nonmammaliern eine ovale Form besitzen und die weißen Blutkörperchen oder Leukocyten, die auch als Lymphzellen bezeichnet werden. Die Erythrocyten sind als spezifisch respiratorische Zellen zu betrachten. Außer diesen Blutzellen kommen als weitere Formelemente die sogenannten Blutplättchen oder Thrombocyten vor (Fig. 22, 23).

Die farbigen Blutzellen sind weiche elastische Gebilde. Ihre Größe schwankt



Fig. 22. Blutzellen, 600mal vergr. 1 farbige Blutzelle bei tiefer Einstellung, 2 bei hoher Einstellung des Objektivs, 3 Seitenansicht farbiger Blutzellen, 4 farbige Blutzellen ganz frisch, Kern wenig deutlich, 5 einige Minuten später, Kern deutlich sichtbar, 6 nach Wasserzusatz.

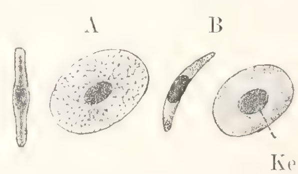


Fig. 23. Rana esculenta, Erythrocyten von der Fläche und von der Kante aus gesehen, gleiche Vergrößerung. A mit Perenyischer, B mit Formol-Müllerscher Flüssigkeit konserviert, ke Kern.

bei den einzelnen Vertebraten. Beim Frosch sind sie 22 μ lang und 15 μ breit. Beim Menschen sind sie rund und ihr Durchmesser beträgt 7,5 μ. Den farbigen Blutzellen der Mammaliern fehlt der Kern, es sind meist kernlose napf- oder glockenförmige Gebilde (nur die Tylopoden haben ovale), die aus einer zähflüssigen, membranartigen Hülle und einem dünnflüssigen Inhalt, dem Endosoma bestehen. Letzteres enthält das Hämoglobin gelöst. Bei den Nonmammaliern sind die farbigen Blutzellen oval und bikonvex und haben einen deutlichen runden oder ovalen Kern. Im übrigen zeigen sie die gleichen Verhältnisse wie die der Säugetiere.

Unter dem Namen Leukocyten kann man zwei Hauptarten von Zellen verstehen, die Hämoleukocyten und die Lymphocyten. Beiden Arten ist das Fehlen einer Membran gemeinsam, sie können sich amöboid bewegen und sind nur im Zustande der Ruhe kugelig. Die Verbreitung der weißen Blutzellen ist eine überaus große, sie kommen nicht nur im Blut- und Lymphgefäßsystem, sondern auch im Knochenmark, im adenoiden Gewebe, im fibrillären Bindegewebe, zwischen Epithel und Drüsenzellen, kurz überall dort vor, wohin sie zu wandern vermögen. Verschieden sind beide Arten durch das Protoplasma, das bei Hämoleukocyten besondere Granula aufweist, die bei den Lymphocyten fehlen. Die Hämoleukocyten zerfallen wieder in feinkernige neutrophile und grobkörnige eosinophile. Der Kern ist bei beiden entweder rund oder vielfach gelappt.

Die Blutplättchen (Fig. 22) sind sehr vergängliche farblose runde oder zugespitzte Körper von 2 bis 4 μ Durchmesser. Sie sind amöboider Bewegung fähig und enthalten ein Gebilde, dessen Kernstruktur fraglich ist. Im Blute sind sie oft in sehr großer Anzahl enthalten. Ihre Herkunft ist noch durchaus dunkel, von manchen Forschern wird behauptet, daß sie Abschnürungsprodukte von Erythro- oder Leukocyten wären. Auch ihre Bedeutung ist noch unklar.

8b) Entwickelung der Blutzellen und Erneuerung des Blutes. Die Entwickelung der Blutzellen beginnt zuerst in den Blutinseln, die durch Stränge farbloser Bildungsstellen des Dottersackes dargestellt sind. In bezug auf die weiteren Bildungsverhältnisse gehen die Auffassungen der Autoren auseinander. Die Verfechter der polygenetischen Abstammung der Blutzellen nehmen an, daß eine frühzeitige Scheidung in Gefäß-Endothelzellen und in primäre Erythroblasten eintritt. Die letzteren werden bald durch eine zweite Generation, die sekundären Erythroblasten, ersetzt, die sich dann zu Erythrocyten umbilden. Die Hämoleukocyten sollen sich später in der jungen Leber und in dem Knochenmark bilden. Die Lymphocyten dagegen entstehen in den Lymphknoten.

Die Verfechter der monophyletischen Abstammung der Blutzellen glauben, daß nur ein Teil der Bildungszellen zu hämoglobinhaltigen primären Erythroblasten werden. Der andere Teil soll farblos bleiben und die Mutterzelle aller weiteren Blutzellen darstellen, sowohl der roten wie der weißen Blutkörperchen.

Immer aber kann man wohl mit Minot für die roten Blutzellen aller Vertrebraten einen gemeinsamen primitiven Zelltypus annehmen, der sich jeweils zu einer besonderen Dauerform differenziert. Embryonal sind die Erythroblasten junge Zellen mit wenig Plasma und großem Kern. Diese Zellform kommt bei keiner Tierklasse mehr als Dauerelement vor. Bei weiterer Differenzierung nimmt der Kern an Größe ab, das Protoplasma zu. Derartige Erythrocyten kommen bei den Ichthyopsiden vor. Bei den Sauropsiden geht diese Modifizierung noch weiter; das Protoplasma nimmt gegenüber dem Kern noch mehr an Masse zu, der letztere wird klein und dunkel. Endlich schwindet der Kern bei den roten Blutzellen der Säugetiere ganz. Das Blutkörperchen hat hier den höchsten Grad seiner Differenzierung erreicht, es ist jetzt eigentlich nur noch ein Hämoglobintröpfchen, das mit einer halb durchlässigen Membran umhüllt ist. Das biogenetische Grundgesetz gilt also auch für die Blutkörperchenbildung, indem die Jugendform für alle Klassen stets den gleichen Zelltypus darstellt, die sich dann aber bei höheren Klassen in mehr oder weniger große Anlehnung an ihre phylogenetischen Vorbilder umformt.

Eine Erneuerung von roten Blutkörperchen findet das ganze Leben hindurch statt, es treten immer zuerst kernhaltige Blutzellen auf, die sich dann in die für die betreffende Art typischen Zellen umformen. Für die Bildungsstätten kommt in erster Linie das Knochenmark in Betracht. Ob auch die Leber, die Lymphdrüsen und die Milz sich an der Bildung der Erythrocyten beteiligen können, ist noch nicht geklärt.

8c) Blutgerinnung und sonstige Eigenschaften des Blutes. Eine wichtige Eigenschaft des Blutes der Wirbeltiere und auch mancher Wirbellosen ist die Gerinnungsfähigkeit. Die Gerinnung kommt zustande durch die Verbindung zweier im Plasma gelöst vorkommender Substanzen, der fibrinoplastischen und der fibrinogenen Substanz. Das Produkt dieser Verbindung ist der Faserstoff oder das Fibrin. Das geronnene Blut sondert sich in eine zusammenhängende Masse ab, die sich zu Boden senkt, den sogenannten Blutkuchen und in eine darüberstehende klare Flüssigkeit, das Blut-

serum. Der rote Blutkuchen besteht aus allen farbigen, den meisten farblosen Blutzellen und dem Fibrin, das sich mikroskopisch als ein filziges feines Faserwerk erweist. Das Blutserum ist farblos und enthält einige farblose Blutzellen.

Die Fähigkeit der Blutgerinnung ist außerordentlich wichtig für die Tiere, da hierdurch größere Blutverluste durch Verschluß der Wunden durch Fibrinpfröpfe verhindert werden können. Unter den Wirbellosen kommt eine Gerinnbarkeit des Blutes den Krebsen, den Insekten und hier und da auch den Mollusken zu.

Der rote Farbstoff im Blute der Wirbeltiere, das Hämoglobin, hat die Fähigkeit, unter bestimmten Verhältnissen zu kristallisieren und zwar im rhombischen System. Das Hämoglobin geht leicht in Zersetzung über. Zuerst in das Hämatin, welches dann weitere Umwandlungen zu Hämatoidin und Hämin erfahren kann. Die Kristalle des Hämatoidins finden sich innerhalb des Körpers in allen Blutextravasaten, z. B. im Corpus luteum; sie stellen rhombische Prismen von orangeroter Farbe dar, während die Kristalle des Hämins rhombische Täfelchen oder Bälkchen von mahagonibrauner Farbe sind.

An das Blut knüpft sich auch der Begriff warm- und kaltblütiger Tiere; alle Vögel und Säuger einerseits gehören zu den ersteren, alle übrigen Wirbeltiere und die Wirbellosen andererseits zu den letzteren. Das Blut ist jedoch nicht allein für diesen Unterschied verantwortlich zu machen, da die Wärme durch Bewegung und Stoffwechselvorgänge erzeugt wird. Während bei den Kaltblütern die Temperatur nicht wesentlich über die des umgebenden Mediums hinausgeht (homoiotherm), haben die warmblütigen Tiere eine konstante Temperatur, die unabhängig von dem umgebenden Medium geworden ist, sie sind poikilotherm.

9. Biologische Bedeutung des Blutes für die Abstammungslehre. Jeder Organismus besitzt in seinem Blute spezifische Eiweißverbindungen, sogenannte Antikörper, die imstande sind fremde Blutkörperchen aufzulösen, d. h. sie veranlassen die roten Blutkörperchen ihr Hämoglobin austreten zu lassen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Hämolyse. Gegen diese Antikörper können nun abermals Gegenkörper auftreten, die die Wirkung der ersten aufheben. Spritzt man z. B. einem Versuchstier Hämolysin ein, so bildet es ein Antihämolysin, das dann die Zerstörung der Blutkörperchen aufhebt. Einen derartigen Vorgang bezeichnet man als Immunisierung. Vermittels der Hämolyse kann man nun die Verwandtschaftsgrade der einzelnen Tiere prüfen. Der einfachste Versuch ist der der Bluttransfusion oder Blutmischung verschiedener Tiere. Gehören die Tiere verwandten Arten an, so bleibt die Hämolyse aus. Während sie bei entfernteren Arten in je stärkerem Maße auftritt, je entfernter die Verwandtschaft ist. Die Bluttransfusion ist z. B. ohne Schaden möglich zwischen den Menschen und den anthropoiden Affen.

Vervollkommnet sind derartige Experimente noch durch die Auffindung der sogenannten Präcipitine. Injiziert man z. B. einem Kaninchen lange Zeit hindurch Menschenblut, so tritt zuletzt die anfangs auftretende Hämolyse nicht mehr ein, d. h. das Kaninchen wird gegen Menschenblut immun. Dieses Blut enthält nun Menschenblutpräcipitine, die mit Menschenblut gemischt die sogenannte Eiweißreaktion ergeben, die sich in einer Trübung und Niederschlagsbildung im Blute kundgibt. Bei tierischem Blut würde diese Trübung nicht eintreten, so daß also mit Hilfe dieser Methode Menschenblut von Tierblut unterschieden werden kann, was in forensischer Hinsicht sehr wichtig ist. Mit Hilfe der Präcipitine sind nun auch die Blutverwandtschaftsverhältnisse der Tiere genau verfolgt worden, derartige Experimente haben hauptsächlich Uhlenhuth, Friedenthal und Nuttal angestellt. Mit ihrer Hilfe sind Differenzen aufgedeckt worden, die man früher keineswegs ahnen konnte. So haben trotzdem manche Arten, obwohl sie nahe Verwandte zu sein scheinen, spezifisch verschiedene Arten von Bluteiweiß. Andererseits zeigt uns die Verwandtschaftsreaktion, daß oft innerliche Uebereinstimmung und Aehnlichkeit bei äußerlich morphologisch differenten Arten herrscht.

Interessant ist auch, daß, obwohl die Blutzusammensetzung der Embryonen, von der der erwachsenen Tiere derselben Art beträchtlich abweicht, trotzdem in allen Stadien der Entwickelung dasselbe Bluteiweiß vorhanden ist, welches also als artcharakteristisch zu bezeichnen ist. Diesen Nachweis erbrachte Friedenthal durch Fällung des Blutes der entsprechenden erwachsenen Tiere mit einem Antiserum, das durch Einverleibung von Leibessubstanz von Embryonen erhalten war.

Literatur. ***F. G. Beddard***, *A Monograph of the order of Oligochaeta, Oxford 1895,* — ***R. S. Bergh***, *Gedanken über den Ursprung der wichtigsten geweblichen Bestandteile des Blutgefäßsystems, Anat. Anz. 20. Bd. 1902.* — ***Derselbe***, *1. Beiträge zur vergleichenden Histologie, 2. Ueber den Bau der Gefäße bei den Anneliden, 3. Ueber die Gefäßwände bei Arthropoden. 1. Mitteilung in Anat. Hefte, 1. Abt. 14. Bd., 2. Mitteilung in Anat. Hefte, 1. Abt. 15. Bd., 1900, 3. Mitteilung in Anat. Hefte, 1. Abt. 19. Bd., 1902.* — ***A. Berlese***, *Gli Insetti, Vol. Primo, Milano 1909.* — ***Claude Bernard***, *Leçons sur la chaleur animale, Paris 1876.* — ***W. Brünings***,

Zur Physiologie des Kreislaufs der Fische, Arch. f. d. ges. Physiol. 75, 1899. — **O. Bütschli,** Ueber eine Hypothese bezüglich der phylogenetischen Herleitung des Blutgefäßapparates eines Teiles der Metazoen, Morph. Jahrbücher, Bd. 8, 1882. — **O. Bürger,** Die Nemertinen des Golfes von Neapel, Berlin 1895. — **C. Claus und K. Groben,** Lehrbuch der Zoologie, Marburg, H. 1911. Allgemeine Literatur für die einzelnen Tierklassen. — **André Combault,** Contribution à l'étude de la respiration et de la circulation des Lombriciens, Journ. Anat. Phys. Paris. 45. Année, 1909. — **L. Cuénot,** Etudes sur le sang, son rôle et sa formation dans la série animale (1. Partie Vertébrés, 2. Partie Invertébrés), Arch. Zool. Expér. Tome 5, 1888, Tome 7. 1889. — **Derselbe,** Le sang et les glandes lymphatiques dans la série animale (2. Partie Invertébrés, 1. Partie Vertébrés), Ebenda T. 7, 1889, T. 9, 1891. — **R. Dubois,** Contribution à l'étude du rythme cardiaque chez les Mollusques lamellibranches, Ann. Soc. Lam., Lyon, N. S., T. 45. 1899. — **C. Eberth,** Zirkulationsorgane, in Merkel-Bonnet, Ergebn. d. Anat. und Entwicklungsgeschichte. Bd. I, 1891 und ff. Nur Wirbeltiere. — **M. Fernandez,** Zur mikroskopischen Anatomie des Blutgefäßsystems der Tunicaten. Nebst Bemerkungen zur Phylogenese des Blutgefäßsystems im allgemeinen, Jena, Zeit. Naturw. 39. Bd. 1904. — **S. Fuchs,** Beiträge zur Physiologie des Kreislaufs bei den Cephalopoden, Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 60, 1895. — **C. Gegenbaur,** Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere mit Berücksichtigung der Wirbellosen, Leipzig 1901. — **E. S. Goodrich,** On the Communication between the Coelom and the Vascular System in the Leech, Hirudo medicinalis, Ouart.-Journ. mic., sc. XLII, 1899. — **B. Haller,** Lehrbuch der vergleichenden Anatomie, Jena 1904. Umfaßt auch die Wirbellosen. — **O. Hamann,** Die wandernden Urkeimzellen und ihre Reifungsstelle bei den Echinodermen, Zeit. Wiss. Zool. 46. Bd. 1887. — **Derselbe,** Beiträge zur Histologie der Echinodermen, Heft 3, Anat. und Histol. d. Echiniden und Spatangiden, Jena, Zeit. Naturw. 21. Bd. 1887. — **P. Heine,** Untersuchungen über den Bau und die Entwicklung des Herzens der Salpen und der Ciona intestinalis, Zeit. Wiss. Zool. 73. Bd. 1903. — **R. Hesse und Fr. Doflein,** Tierbau und Tierleben, I. Bd., Der Tierkörper als selbständiger Organismus, von R. Hesse, Leipzig, Berlin 1910. Hier auch weitere Literatur. — **Hochstetter,** Entwickelung des Blutgefäßsystems, in O. Hertwigs Handbuch der vergleich. u. experim. Entwicklungslehre der Wirbeltiere, Bd. 3, Teil 2, Jena 1906. — **M. Jaquet,** Recherches sur le Système vasculaire des Annelides, Mitt. zool. Stat. Neapel VI, 1886. — **J. B. Johnston,** On the blood vessels, their valves and the cours of the blood in Lumbricus, Biol. Bull. Woods Holl, Vol. 5, 1903. — **F. Korschelt und K. Heider,** Lehrbuch der vergleich. Entwickelungsgeschichte der wirbellosen Tiere, Spezieller Teil, Jena 1900. — **Ray Lancester,** Note on the Coelom and Vascular System of Mollusca and Arthropoda, Quart. Journ. Micr. Sci., Vol. XXXIV, 1893. — **A. Lang,** Lehrbuch der vergleich. Anatomie der wirbellosen Tiere, 2. Aufl. teilw. erschienen, Jena 1900. — **Derselbe,** Beiträge zu einer Trophocoeltheorie. Betrachtungen und Suggestionen über die phylogenetische Ableitung der Blut- und Lymphbehälter, insbesondere der Articulaten. Mit einem einleitenden Abschnitt über die Abstammung der Anneliden, Jena, Zeit. Naturw., 38. Bd. 1903. — **H. Ludwig,** Morphologische Studien an Echinodermen, Zeitschr. f. wiss. Zool. 1877—1882. — **A. Mallassez,** Hämoglobingehalt der roten Blutkörperchen, Arch. de Physiologie 4, 1877. — **A. Ménégaux,** Recherches sur la circulation des Lamellibranches marines, Besançon 1890. — **Milne-Edwards,** Observations sur la circulation chez les Mollusques, Ann. d. Sci. Nat. Zool., sér. 3. T. VIII, 1847. — **A. Naef,** Die Organgenese des Cölomsystems und der zentralen Blutgefäße von Loligo, Jena, Zeit. Naturw. 45. Bd., 1909. — **Derselbe,** Zur vergleichenden Anatomie und Entwicklungsgeschichte des Blutgefäßsystems der Cephalopoden, Zool Anz., 36. Bd., 1910. — **A. C. Oudemans,** The Circulatory and Nephridial Apparatus of the Nemertea, Quart. Journ. Mic. Sci XXV. Suppl. 1885. — **W. Schimkewitsch,** Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der Wirbeltiere, Deutsch v. H. N. Maier und B. W. Sukatschoff, Stuttgart 1910. — **K. C. Schneider,** Lehrbuch der vergleichenden Histologie der Tiere, Jena 1902. Histologische Literatur namentlich auch für wirbellose Tiere. — **L. S. Schultze,** Untersuchungen über den Herzschlag der Salpen, Jena, Zeitschr. f. Naturw., 35. Bd., 1899. — **St. Sterling,** Das Blutgefäßsystem der Oligochaeten. Embryologisch - histologische Untersuchungen, Jena, Zeit. Naturw., 44. Bd., 1909. — **C. Toldt,** Anatomischer Altlas, Wien-Leipzig 1909. — **C. Vogt und E. Yung,** Lehrbuch der praktischen vergleichenden Anatomie, 1.—2. Bd., Braunschweig, 1889—1894. — **F. Weidenreich,** Die Leukocyten und verwandte Zellformen, in Merkel-Bonnet, Ergebn. d. Anat. u. Entwicklungsgeschichte, Bd. XIX, 1909, 2. Hälfte. — **Derselbe,** Die roten Blutkörperchen, I u. II, in Merkel-Bonnet, Ergebn. d. Anat. u. Entwickelungsgeschichte, Bd. 13 1903 u. 14. 1904. — **R. Wiedersheim,** Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere, Jena 1909. Weitere ausführliche Literatur namentlich für Wirbeltiere.

W. Harms.

Claparède

Jean Louis René Antoine Edouard.

Geboren am 24. April 1832 in Genf, gestorben am 31. Mai 1870 in Siena. Studierte von 1852 an in Berlin Medizin und Naturwissenschaften, wo er besonders von Joh. Müller und C. G. Ehrenberg beeinflußt wurde. 1855 begleitete er J. Müller auf einer mehrmonatlichen Reise an die Küsten Norwegens. Nach Berlin zurückgekehrt, promovierte er 1857 und wurde 1862 Professor der vergleichenden Anatomie in Genf. Nach dem Erscheinen der Darwinschen Werke über die Entstehung der Arten war er einer der ersten, die diesen Gedanken aufgriffen und weiter ausbauten. Er veröffentlichte in dieser Periode eine Reihe von wertvollen Artikeln in der Revue Germanique (1861). Seit 1865 war seine Gesundheit sehr schwankend, so daß er

oft seine Arbeit unterbrechen mußte; er verbrachte gesundheitshalber meist den Winter in Neapel, bis ihn 1870 der Tod auf der Heimreise ereilte. Seine wichtigsten Schriften sind: Études sur les infusoires et les rhizopodes (mit Lachmann). Genf. 1858 bis 1861. 2 Bde. — Recherches anatomiques sur les Oligochètes. Mem. Soc. Physique H. N. Genève T. 16. 1861. — Les Annélides chétopodes du golfe de Naples 3 Vols. 1868 Suppl. 1870. Nach seinem Tode erschien noch: Recherches sur la structure des annélides sédentaires (1873).

Literatur. *Encyclopaedia brittannica. Vol. VI, 1910/11. — **Carus**, Geschichte der Zoologie. München 1872.*

W. Harms.

Clapeyron
Benoit Pierre Emile.

Geboren am 26. Januar 1799, gestorben am 28. Januar 1864. Er wurde 1816 Schüler der polytechnischen Schule, ging dann nach St. Petersburg, wo er Oberst im Korps der Wegebaumeister wurde. Nach seiner Rückkehr nach Frankreich lebte er als Ingénieur-en-Chef des Mines in Paris, 1858 ernannte die Pariser Akademie ihn zu ihrem Mitglied. In seinem Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur übertrug er Carnots Formeln der Wärmetheorie in mathematische Sprache. Ferner veröffentlichte er mehrere Aufsätze über die Elastizitätstheorie.

E. Drude.

Clark
Latimer.

Geboren am 22. März 1822 in Great Marlow in Buckinghamshire, gestorben am 29. Oktober 1898. Er wurde 1847 Assistenz-Ingenieur von R. Stephenson bei der Britannia-Brücke, 1850 Ingenieur der Telegraphen-Kompagnie von England, welche Stellung er 1870 niederlegte; gleichzeitig war er seit 1859 Ingenieur der AtlantischenTelegraphen-Kompagnie, späterMitglied mehrerer Firmen zur submarinen Kabellegung. Die Royal Society ernannte ihn zu ihrem Mitglied. Clark legte zahlreiche Kabel; als erster stellte er die Signalverzögerung in submarinen Kabeln fest. Er ist der Erfinder der pneumatischen Post. In seinen Principles or standards for electric measurement schlug er die Bezeichnungen Ohm, Volt, Farad vor. In weiteren Kreisen bekannt ist sein Name durch das Clarksche Normalelement.

E. Drude.

Claus
Adolf.

Geboren am 6. Juni 1838 zu Kassel, gestorben am 4. Mai 1900 in Freiburg in Baden, wo er seit 1866 bis nahe vor seinem Tode als Dozent und Professor erfolgreich gewirkt hat, ist fast ausschließlich im Gebiete der organischen Chemie tätig gewesen, die er durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen über Benzolderivate, Abkömmlinge des Chinolins, über Alkaloide usw. befruchtet hat. Als Theoretiker hat er häufig wichtige Fragen, die seine Zeitgenossen bewegten, eigenartig aber stets klar, wenn auch zuweilen mit stark polemischem Einschlag, behandelt. Seine Originalität zeigte sich schon in dem frühesten, wenig bekannten Werke dieser Richtung: Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie (Freiburg 1866). Hier stellte er zuerst die nach ihm benannte Benzolformel auf.

Literatur. *Nekrolog von S. N. Vis. Journ. prakt. Chem. **62**, 127.*

E. von Meyer.

Claus
Carl Friedrich Wilhelm.

Geboren am 2. Januar 1835 in Kassel, gestorben am 18. Januar 1899 in Wien. Studierte in Marburg und Gießen Medizin und Naturwissenschaft und promovierte 1857, worauf er sich 1858 in Marburg als Privatdozent für Zoologie niederließ. Er ging schon im folgenden Jahre nach Würzburg, wo er 1860 Extraordinarius wurde. 1863 folgte er einem Rufe nach Marburg als Nachfolger von Herold, um aber schon 1870 nach Göttingen überzusiedeln. 1873 erhielt er einen Ruf nach Wien, woselbst er 23 Jahre hindurch lehrte. Er wurde in Wien der Schöpfer der wissenschaftlichen Zoologie in Oesterreich; durch ihn wurden Tausende von Medizinern und Lehrern mit dem Geiste der modernen Naturwissenschaft bekannt gemacht. Seine Werke zeugen von einer vorzüglichen Beobachtungsgabe, dabei betreffen sie die verschiedensten Teile der Zoologie. Er gehörte mit zu den eifrigsten Vertretern der Deszendenztheorie; bekämpfte aber entschieden die durch Häckel vertretene extreme Richtung des Darwinismus. Er neigte mehr zum Lamarckismus hinüber, und legte der funktionellen Anpassung eine große Bedeutung bei. Diesbezügliche Schriften sind: Lamarck als Begründer der Deszendenzlehre, Wien 1888, und Ueber die Wertschätzung der natürlichen Zuchtwahl, ebenda 1888. Die sonstigen Arbeiten von Claus beziehen sich hauptsächlich neben den Cölenteraten auf die Crustaceen, deren bester Kenner er wurde. Im folgenden seien die hauptsächlichsten aufgeführt: Die freilebenden Copepoden, Leipzig 1863; Untersuchungen über die Organisation und Entwickelung der Medusen, Prag 1883; Grundzüge, später Lehrbuch der Zoologie (nach seinem Tode von Grobben bearbeitet), 1868; Arbeiten aus dem zoologischen Institut der Universität Wien und der zoologischen Station in Triest, seit 1878.

Literatur. ***Carl Grobben**, Nachruf an Carl Claus. In Verh. d. K. K. zool. Gesellsch. Wien 1899. — Hofrat Carl Claus. Autobiographie bis 1873. Vollendet von Professor v. Alth. Marburg 1899. Mit 3 Bildnissen.*

W. Harms.

Clausius
Rudolf.

Geboren am 2. Januar 1822 in Köslin, gestorben am 24. August 1888 in Bonn. Er studierte in Berlin, habilitierte sich da, wurde 1850 Lehrer an der dortigen Artillerie- und Ingenieurschule, 1855 Professor in Zürich, zunächst am Polytechnikum, später an der Universität, 1867 in Würzburg, 1869 in Bonn. Er war Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften und Inhaber der Copley-Medaille der Royal Society. Clausius gilt als der eigentliche Begründer der mechanischen Wärmetheorie. In seiner Abhandlung: Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärme selbst ableiten lassen, die 1850 in Poggendorfs Annalen erschien, gab er die Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie und korrigierte den Carnotschen Satz dahin, daß die in Arbeit verwandelte Wärme der übergeführten Wärme und der Temperaturdifferenz von Kessel und Kondensator proportional sei. Clausius beteiligte sich weiterhin lebhaft am Ausbau der mechanischen Wärmetheorie, deren Prinzipien er teilweise auch auf elektrische Erscheinungen anwandte. Durch seine Arbeit: Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, erschloß er das Gebiet der kinetischen Gastheorie.

Literatur. *Riecke, R. C., Göttingen 1889.*

E. Drude.

Clément
Julius Morgan.

Geboren 1779 in Dijon, gestorben im Januar 1842 in Paris. Er studierte in Dijon, ging dann nach Paris und arbeitete in dem Notariatsbureau seines Onkels. In dieser Zeit bekam er naturwissenschaftliche Anregung, wandte sich insbesondere der Chemie zu und wurde Schüler von Montgolfier und Guyton de Marveau. In seiner mit Desormes unternommenen Arbeit: Du zéro absolu et du calorifique specifique des gaz bestimmte er das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Seine „Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique" wurde epochemachend in der Schwefelsäureindustrie.

E. Drude.

Cleve
Per Theodor.

Geboren am 10. Februar 1840 zu Stockholm, gestorben am 18. Juni 1905 in Upsala, dessen Universität er 1864 bis zu seinem Tode angehörte, hat besonders die anorganische Chemie durch ausgezeichnete Experimentaluntersuchungen bereichert, namentlich über komplexe Platin- und Chrombasen, über seltene Elemente und deren Verbindungen, z. B. Yttrium, Didym, Lanthan, Samarium, Helium; aber auch vortreffliche organisch-chemische Untersuchungen, besonders auf dem Gebiete der Naphtalinderivate, stammen von ihm.

E. von Meyer.

Glisson
Francis.

1597 bis 1677, Anatom und Vorläufer der neueren Irritabilitätslehre. Er wurde in Rampisham (Dorsetshire) geboren, studierte in Cambridge und Oxford, wurde 1634 Mitglied des Kgl. Kollegiums der Aerzte und Professor der Anatomie in Cambridge und siedelte später nach London über. Als Anhänger der Harveyschen Lehre beschäftigte er sich mit ihrem Ausbau und studierte die in Betracht kommenden Organe, wobei er die nach ihm benannte Kapsel der Leber am Eingang der großen Gefäße fand (1654). Glisson widmete sich ferner dem Studium der Bewegungsvorgänge in der tierischen Substanz. Mit der Veröffentlichung der berühmten Schrift Tractatus de naturae substantia energetica seu de vita naturae etc. (London 1672) wurde er der Vorläufer der durch Haller experimentell erhärteten Irritabilitätslehre. Endlich ist Glisson bemerkenswert als Verfasser der Schrift De rachitide (London 1650), mit der er die Aufmerksamkeit der Aerzte in erhöhtem Maße auf das Studium dieser Krankheit lenkte.

Literatur. *Biogr. Lex. ed. Hirsch.*

J. Pagel.

Clusius
Carolus.
(Charles de l'Escluse.)

Er wurde 1526 in Arras (Grafschaft Artois) geboren, empfing seine Schulbildung in Genf und studierte darauf in Löwen, Marburg (1548), Wittenberg (1549), Frankfurt (1550), Straßburg, Lyon und Montpellier Jurisprudenz. In Montpellier wurde er durch den dortigen Arzt und Ichthyologen Rondeletius für die Naturwissenschaften und die Botanik gewonnen und studierte darauf Medizin, worin er 1553 Lizentiat wurde. Er bereiste darauf Südfrankreich, Savoyen und Piemont botanisch und kehrte 1555 nach den Niederlanden zurück. 1563 und 1564 reiste er nach Augsburg, wo er den Grafen Fugger nahe trat. Er begleitete sie durch Belgien, Frankreich, Spanien und Portugal und brachte aus den beiden letzten Ländern gegen 200 Zeichnungen neuer Pflanzen nach Belgien mit. Nach vorübergehendem Aufenthalt in Paris und London siedelte er von Belgien auf Veranlassung Kaiser Maximilians II. nach Wien über, wo er die Aufsicht über die Kaiserlichen Gärten erhielt. Von dort aus bereiste er Oesterreich und Ungarn und besuchte zum zweiten Mal England, wo er die Bekanntschaft des Weltumseglers Franz Drake machte. Von Wien ging er 1587 nach Frankfurt a. M., von dort 1593 als Professor an die Universität zu Leiden, wo er 1609 starb.

Seiner Schrift Rararum aliquot stirpium per

Hispanias observatarum historia (Antwerpen 1576) folgte 1583 (ebendort, 4 Bücher) eine ähnliche, die österreichischen Pflanzen betreffende, die beide später (Antwerpen 1601) in einer Gesamtausgabe Rararum plantarum historia vereinigt wurden, wozu 1605 noch ein zweiter Band (Exoticarum libri decem usw.) erschien. Die Beschreibungen der Pflanzen hierin sind vortrefflich. Die Anordnung derselben erscheint ziemlich willkürlich, doch treten vielfach natürliche Gruppen durch Nebeneinanderstellung des Verwandten hervor.

Literatur. *E. Meyer, Geschichte der Botanik, Bd. IV, S. 350 bis 358.*

W. Ruhland.

Coelenterata.

Der Stamm Coelenterata. A. Unterstamm: Cnidaria. 1. Allgemeiner Körperbau: Hydro- und Scyphopolyp, Fortpflanzung, Stockbildung, Polyp und Meduse, Siphonophoren, Scyphomedusen. 2. Histologie des Entoderms, Ectoderms, der Zwischenschicht. 3. Physiologie der vegetativen und der animalen Schichten und Zelldifferenzierungen; das primitive Nervensystem. 4. Entwickelung: Urgenitalzellen, Hydrozoen nebst Siphonophoren, Anthozoen, Scyphomedusen. 5. System mit Begründung. 6. Biologie. Die belebte und unbelebte Umgebung. Geographische und Tiefenverbreitung. B. Unterstamm: Ctenophora: 1. Körperbau. 2. Histologie. 3. Physiologie. 4. Entwickelung. 5. System.

Die Coelenteraten bilden neben den Poriferen (Spongien) den niedrigsten Stamm der vielzelligen Tiere, Metazoen. Ihre Körperzellen sind in 2 einfache Schichten angeordnet, ein äußeres Hautblatt (Ectoderm), das vorwiegend dem Abschluß, Schutz, Verkehr mit der Außenwelt (der Sinneswahrnehmung und Nervenleitung) dient, und ein inneres Darmblatt (Entoderm), das vorwiegend für die vegetativen Verrichtungen, also Aufnahme und Verteilung der Nahrung, sowie Ausscheidung bestimmt ist. Dazwischen liegt eine von Zellen abgeschiedene Stützsubstanz, die geringer oder stärker, von einer bloßen Lamelle bis zu einem massigen Kalkskelett, entwickelt sein kann. Im Körper ist also nur ein einziges Hohlraumsystem vorhanden, das sich zwar durch Blindsäcke und verästelte Kanäle weiter ausgestalten kann, aber immer so, daß alle Räume noch miteinander und mit dem Hauptraum in direkter Verbindung bleiben. Dieses „Gastrovaskularsystem" dient also gleichermaßen der Verdauung wie der Weiterleitung und Wiederherausbeförderung von Stoffen. Der Körperbau ist radiär, d. h. alle Differenzierungen der beiden Zellschichten (von Organsystemen ist noch kaum zu reden, siehe unten) zeigen eine gleichmäßige Anordnung um eine Hauptachse. Fast allgemein kommt den Coelenteraten außer der geschlechtlichen Fortpflanzung auch die Fähigkeit der ungeschlechtlichen Vermehrung durch Knospung zu.

Wegen der radiären Anordnung waren die Coelenteraten ursprünglich mit den Echinodermen oder Stachelhäutern (Seesternen, Seeigeln usw.) in einem Tierstamm der Radiata vereinigt worden. Ihre Abtrennung als gesonderter Stamm erfolgte erst, nachdem man erkannt hatte, daß die Stachelhäuter eine viel höhere Organisation (außer dem Darm eine besondere Leibeshöhle, ein Gefäßsystem usw.) besitzen. Dadurch erklärt sich auch der Name Coelenteraten, d. h. Tiere, bei denen Leibeshöhle (Cölom) und Darm (Enteron) noch eins ist. Doch ist diese Bezeichnung eigentlich unlogisch, weil man von Leibeshöhle nicht bei einer Tiergruppe reden kann, wo eine solche überhaupt noch nicht entwickelt ist, und weil man bei morphologischen Bezeichnungen und Vergleichungen vom Einfacheren zum Höheren und nicht umgekehrt gehen soll. Man hat darum andere Namen für die Tiergruppe vorgeschlagen, und z. B. den Ausdruck „Zoophyta", Pflanzentiere, vielfach angewandt. Dieser hat insofern eine Berechtigung, als viele Angehörige der Gruppe festsitzen und in ihrem Aeußeren durch ihr Wachstum (Sprossung und Verästelung) eine gewisse Aehnlichkeit mit Pflanzen zeigen, ferner dadurch, daß in dieser Tiergruppe eine größere Abhängigkeit von den Bedingungen der Umwelt (Wärme, Licht, Untergrund) wie sonst im Tierreich nachzuweisen ist. Die Bezeichnung ist aber mißleitend, weil es sich durchaus nicht um Uebergangsformen zwischen Pflanzen und Tieren handelt; sie wäre ferner noch bei ganz anderen viel höheren Tiergruppen, z. B. den Bryozoen (Moostierchen) anwendbar und umgekehrt für zahlreiche freischwimmende Vertreter der Coelenteraten wenig passend. Man ist daher bei dem letzteren, nun einmal eingebürgerten Namen geblieben.

Die Spongien oder Schwämme sind von den eigentlichen Coelenteraten abzutrennen. Sie könnten zwar noch mit ihnen als niedrigste Ausprägung der Vielzelligen (als „Gewebstiere oder Histozoa" des Verfassers) vereinigt werden, weil bei ihnen die verschiedenen Leistungen des Körpers noch nicht von besonderen abgegrenzten Organen besorgt werden, sondern von zelligen Differenzierungen geweblicher Natur; aber ihr Hohlraumsystem ist anderer Art und Herkunft als das der echten Coelenteraten, so daß sie als eigener Stamm anzusehen sind.

Nach Hohlraumsystem und Schichtenbau des Körpers fügen sich wohl die Ctenophoren oder Kammquallen, eigentümliche, zeitlebens freischwimmende Organismen, in die Definition der Coelenteraten. Sie entfernen sich aber von ihnen durch Besonderheiten der Körperarchitektur (bestimmte Symmetrieebenen) und der Entwickelung, so daß sie von manchen Forschern als eigener Zweig oder sogar als rückgebildete Würmer betrachtet werden. Sie werden darum hier in einem eigenen Abschnitt behandelt, aber noch als Anhang der Coelenteraten. Dadurch wird das Bild der echten Coelenteraten ein-

heitlicher, und es wird zu gleicher Zeit für diese eine weitere Kennzeichnung ermöglicht, das Vorhandensein eigenartiger, zur Wehr dienender Zelldifferenzierungen, der sogenannten Nesselkapseln (siehe unten), die der Gruppe den Namen Cnidaria oder Nesseltiere verschafft haben.

Allgemein bekannte Angehörige des Coelenteratenstammes sind die Hydra, der kosmopolitische Polyp des süßen Wassers, die Quallen, besonders die Ohrenqualle der Nord- und Ostsee, ferner die in allen Seewasseraquarien gehaltenen sogenannten fleischigen Seerosen (Actinien) und die Korallen (Schmuck- und riffbildende Korallen).

A. Unterstamm Cnidaria.

1. Allgemeiner Körperbau. Die einfachste Form eines Coelenteraten ist der sogenannte Polyp, ein schlauchartiger Organismus, der mit einem Ende an einer Unterlage festgewachsen ist, mit dem andern frei in das Wasser hineinragt. Am freien Ende liegt die Oeffnung, die sowohl Mund wie After darstellt; um sie herum stehen mehr oder minder regelmäßig die Fangfäden oder Tentakel (Fig. 1). Diese sind Ausstülpungen

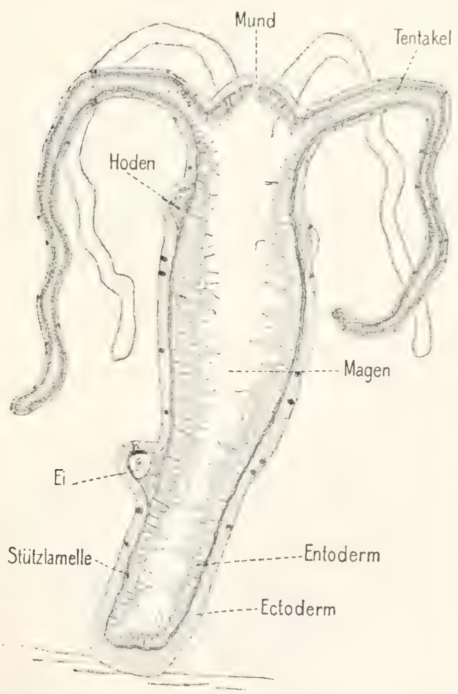


Fig. 1. Längsschnitt durch Hydra. Nach Kükenthal (und eigenem Präparat).

der Schlauchwand und bestehen darum aus denselben 2 Zellschichten mit zwischenliegender Stützlamelle, nur ist in ihnen die Beweglichkeit gesteigert durch besondere Muskelfasern, und ferner eine größere Menge von Nesselkapseln angehäuft. Der innere Hohlraum ist durchaus einheitlich. Auf dieser Stufe steht die eine Gruppe der Coelenteraten, die sogenannten Hydrozoen; der einfach organisierte Polyp heißt darum auch Hydropolyp.

Demgegenüber erhebt sich in der anderen Coelenteratengruppe, der Scyphozoen, die Organisation des Polypen zu einer höheren Stufe. Bei diesem Scyphopolypen zeigt der innere Hohlraum eine Zerlegung in radiäre Taschen, die durch besondere frei vorspringende Scheidewände oder Septen voneinander getrennt sind. (Fig. 2.) Diese

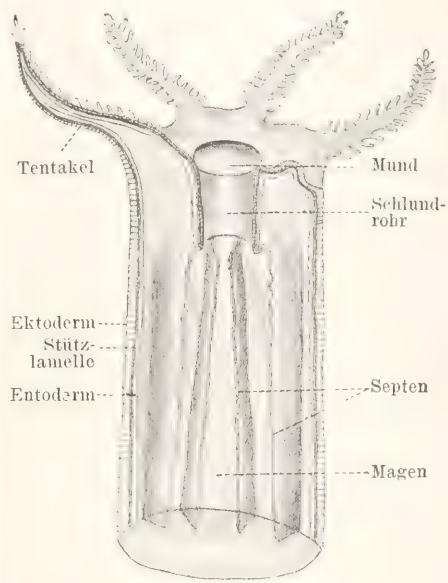


Fig. 2. Längsaufschnitt eines Scyphopolypen (Octocoralliers). Schematisiert.

Septen (vgl. auch Figur 38) bestehen danach nur aus einer entodermalen durch Stützlamelle versteiften Vorwölbung; sie tragen an ihrer freien Kante fadenartige Fortsätze, die sogenannten Gastralfilamente oder Entodermtentakel (vgl. Fig. 26 und 27), die mit zur Verarbeitung der Nahrung dienen (siehe unten). Dadurch ist eine Arbeitsteilung im inneren Hohlraum angebahnt. Eine solche besteht außerdem in axialer Richtung, indem sich von außen in der Umgebung des Mundes in die innere Höhle ein besonderes Schlundrohr einsenkt, das also im Gegensatz zu dieser von Ectoderm ausgekleidet ist. An dieses Schlundrohr setzen sich die Fortsetzungen nach oben der erwähnten kulissenartigen Scheidewände an, so daß hier ebensoviele, nur geschlossene Taschen entstehen

als im unteren Teil Fächer. Diese Taschen setzen sich dann in die Hohlräume der Tentakel fort, so daß deren Zahl zunächst eine beschränkte, von den Taschen resp. Septen abhängige ist. Die Septen selbst können durch eine eigene Muskulatur noch eine erhöhte Bedeutung bekommen und der ganze Scyphopolyp kann dadurch wie noch ferner durch Einlagerung einer Skelettsubstanz (siehe unten) eine besondere Ausbildung erlangen.

Eine weitere Ausgestaltung ist Hydro- und Scyphozoen gemeinsam und dadurch gegeben, daß die festsitzenden Polypen meist die Fähigkeit der ungeschlechtlichen Vermehrung durch Knospung haben, daß die so erzeugten Knospenindividuen sich nicht loslösen, sondern im Verband bleiben, und schließlich ein Tierstock, eine Kolonie gebildet wird. Eine solche stellt aber gewissermaßen ein Individuum höherer Ordnung dar; die einzelnen Teile bleiben darum nicht gleich, sondern es bahnt sich auch zwischen ihnen eine Arbeitsteilung an. Zunächst besteht eine solche zwischen den eigentlichen Individuen und dem allgemeinen Schlauchteil, also zwischen den sogenannten Polypenköpfchen und dem Stengel; dann auch zwischen der Gesamtheit dieser Teile selbst, den „Schossen" und den auf der Unterlage haftenden Ausläufern, den Stolonen, so daß eigentlich an der Kolonie dreierlei Bestandteile, ein Wurzelteil (Rhizom), ein Stengelteil (Caulom) und die eigentlichen Individuen (Hydranthen) unterschieden werden können. Diese Bestandteile können unter sich und zueinander eine verschiedene Gruppierung haben und dadurch bekommt die ganze Kolonie nach bestimmten Wachstumsgesetzen eine für die Gruppe und Art charakteristische Gestalt und Verzweigung wie bei Pflanzen (Fig. 3a und b).

Bei den einfachsten Hydropolypen, die sich nackt ohne schützende Gehäuse von der Unterlage erheben (Athecaten) überwiegt zeitlebens der Primärpolyp. Die sekundären Polypen stehen entweder in Spiralen oder alternierend oder in Sichel- oder Fächerstellung herum, ohne daß aber das erste Köpfchen seine dominierende Stellung aufgibt; die Verzweigung ist also „racemös" (Fig. 3a). Bei den von einer schützenden Hülle (Theca) umgebenen Hydropolypen (Thecaphoren) ist mit dieser auch eine größere Entfaltungsmöglichkeit für die Verzweigung gegeben. Die Mutterperson, der Primärpolyp, bleibt im Wachstum zurück gegenüber den sekundären Polypen, die in mehreren Etagen übereinander sprossen und mit den Mutterpersonen zusammen als Sympodien höhere architektonische Einheiten bilden; die Verzweigung ist also „cymös" (Fig. 3b).

Auch bei den höher organisierten Polypen mit Magentaschen, Filamenten usw., den Scyphopolypen, zeigt sich eine solche Beziehung zwischen Koloniebildung und Skelettausprägung. Es gibt unter ihnen rein fleischige Formen ohne jede Hartgebilde. Diese bleiben auch meist Einzelpersonen; bei anderen aber kann das Skelett sowohl als Außenlager, wie als Stützsubstanz zwischen Ectoderm und Entoderm eine mächtige Entwickelung gewinnen, und hier erscheinen auch die kompliziertesten und umfangreichsten Kolonien (Riffkorallen). Alle lassen sich aber auch hier durch Sprossung aus einem Primärpolypen ableiten, nur sind die Be-

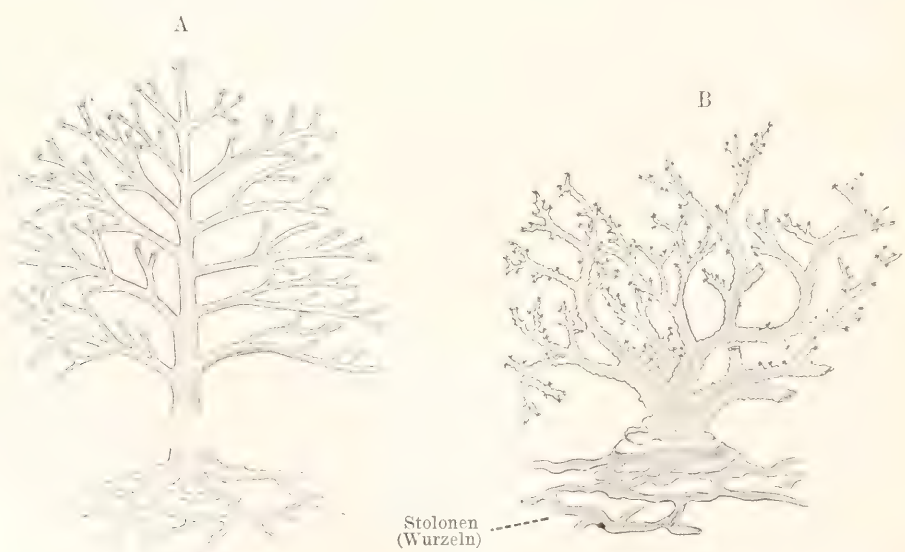


Fig. 3. Schema der Verzweigung eines Hydroidenstockes, a racemös, b cymös,

ziehungen zwischen den Teilen der Kolonie etwas anders als bei den Hydropolypen. Bei den einfachsten derartigen Kolonien, den Alcyonaceen, kann man dies verfolgen. Die ersten Knospungen bilden nicht neue Personen, sondern bringen an ihrer Basis Stolonen hervor, aus denen dann erst andere Polypenpersonen sprossen. Man kann sich vorstellen, daß die ersten Stolonen weiterhin sich nicht in allen Richtungen des Raumes verzweigen, sondern annähernd parallel bleiben. Dadurch treten sie miteinander in innigere Verbindung, ihre Wände verlöten, ihr Kanalsystem verschmilzt zu einem anastomosierenden Netz und es kommt dadurch zu einem äußerlich einheitlichen, gemeinsamen Stamm, dem „Coenenchym", „Coenosarc", das alle drei Körperschichten: Ectoderm, Entoderm und Zwischenschicht, Skelett, enthält; dieses Coenenchym ist dann der Mutterboden für alle weitere Sprossung; es kann selbst Stamm- und Zweigform annehmen. Diese Zweige stellen aber mit ihrem komplizierten Röhrennetz etwas ganz anderes dar, als die einfachen Zweigröhren des Hydroidpolypenstocks; dennoch sind entsprechende Wachstumsmöglichkeiten gegeben (Fig. 4). Bei einigen überwiegt der Primärpolyp (Pennatuliden) und wird sehr verlängert und mit verstärkter Wand zur Stütze der ganzen Kolonie; bei anderen ist das Coenenchym frei im Raum verzweigt, bei wieder anderen sind solche Coenosarcröhren zu Massen noch höherer Einheit verschmolzen. Die bei Korallen vielfach vorkommende mäandrische Verzweigung ist durch unvollkommene Teilung (nicht abgesetzte Individuen) entstanden zu denken.

Zu dieser regionären Arbeitsteilung in der Kolonie kann dann noch eine weitere Verschiedenheit innerhalb der Personen selbst kommen. Bei manchen Hydrozoenkolonien gibt es außer den gewöhnlichen Hydranthen solche, bei denen Mundöffnung und Nahrungsschlauch rückgebildet sind, so daß nur noch fingerförmige, sehr bewegliche Gebilde mit Tentakeln vorhanden sind, sogenannte Wehrpolypen. Bei anderen schwinden auch die Tentakeln, die Körperschichten können eine besondere Hülle ausscheiden, so daß eine Gesamtheit von Schutzpolypen entsteht. Auch bei den Kolonien der Scyphozoen sind Verschiedenheiten der Personen möglich. Außer den typischen tentakel-tragenden Individuen kommen kleinere tentakellose Schläuche vor, die für die Wasserversorgung bestimmt scheinen. Die bedeutsamste Verschiedenheit ist aber die, daß es außer den



Fig. 4. Verzweigte Kolonie von Scyphopolypen.



Fig. 5. Stöckchen von Bougainvillea ramosa mit knospenden Polypen (h) und Medusen (mk,m). Von der Hydrorhiza streben junge Hydranthen auf. Nach Allmann. Aus Langs Lehrbuch der vergleichenden Anatomie.

Hydranthen an der Hydrozoenkolonie noch völlig anders gestaltete sogenannte Geschlechtsindividuen gibt, die als Träger und Verbreiter der Geschlechtsstoffe, zum Ablösen und freien Schwimmen bestimmt scheinen, und daß auch bei den Scyphozoen, allerdings nicht an deren Kolonien sondern selbständig, diese besonderen Schwimmformen, die sogenannten Medusen, auftreten.

Die Verschiedenheit des Baues der Medusen von dem der Polypen ist so groß, daß man sie als eine besondere Erscheinungsform des Coelenteratentypus zu beschreiben hat. Entsprechend der inneren Organisationshöhe, der Ausbildung des Kanalsystems gibt es wie bei Polypen auch bei Medusen zweierlei Formen: die Hydromedusen und die Scyphomedusen. Beiden gemeinsam sind die durch die freischwimmende resp. planktonische Lebensweise bedingten Eigentümlichkeiten: a) Verkürzung der Hauptachse und Herausbildung einer flacheren Glocken- oder Schirmform, in deren Höhlung der Hauptteil des doppelwandigen Nahrungsschlauchs wie ein Klöppel oder Schirmstiel (Manubrium) herabhängt, b) die besondere

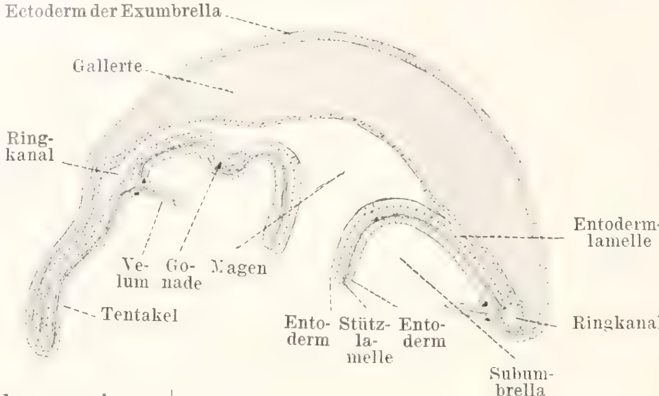


Fig. 7. Sagittalschnitt durch Hydromeduse.

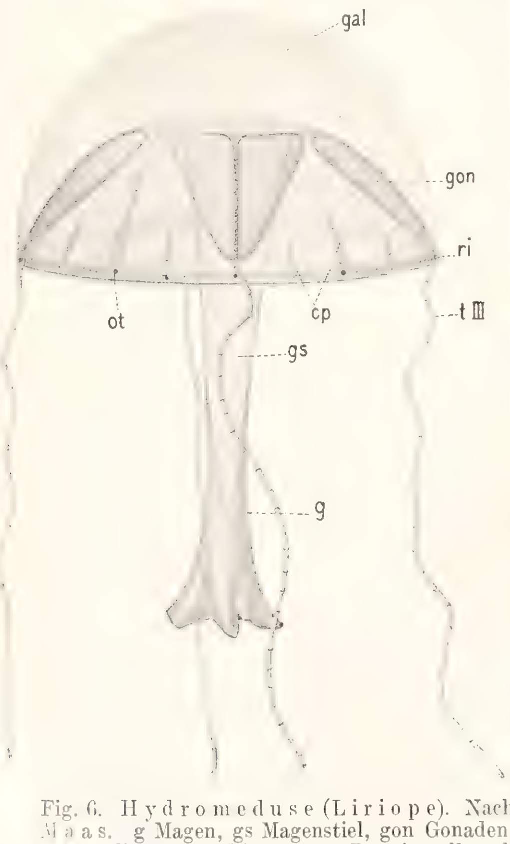


Fig. 6. Hydromeduse (Liriope). Nach Maas. g Magen, gs Magenstiel, gon Gonaden, gal Gallerte, ri Ring = cp Zentripetalkanal, t III Tentakel, ot Sinnesorgane.

Ausbildung der Innenwand dieses Schirms (Subumbrella) und ihre Bekleidung mit Muskulatur, deren Kontraktion den Schirm verengert, schließt und so durch Wasserausstoßung ruckweise Bewegung ermöglicht, c) die Ausbildung einer gallertigen, das spezifische Gewicht herabsetzenden Zwischenschicht, zwischen der Decke des entodermalen Hohlraums und der Außenwand der Glocke (Exumbrella) Fig. 6. Durch diese Gallertschicht einerseits und durch die Einwirkung der Subumbrella andererseits erfährt auch der innere Hohlraum eine Veränderung; er wird in axialer Richtung, gewissermaßen mechanisch, zusammengepreßt, seine subumbrellare und exumbrellare Wand verlöten in großer Ausdehnung zu einer Lamelle, und nur an besonderen bevorzugten Stellen bleiben wegsame Teile erhalten. Dadurch entsteht für alle Medusen außer dem zentralen in die Schirmhöhle herabhängenden resp. an deren Decke angeschmiegten Zentralmagen noch d) ein peripheres Kanalsystem zum Teil von ganz bestimmtem Verlauf: Radiarkanäle und ein zirkulärer oder Ringkanal. Endlich zeigen die Medusen mit der höheren animalischen Leistung auch e) eine besondere Konzentration ihrer nervösen Elemente. Sie haben primitive Nervenzentren und eigene Sinnesorgane.

Hier beginnen aber bereits die Verschiedenheiten für die Medusen in den beiden

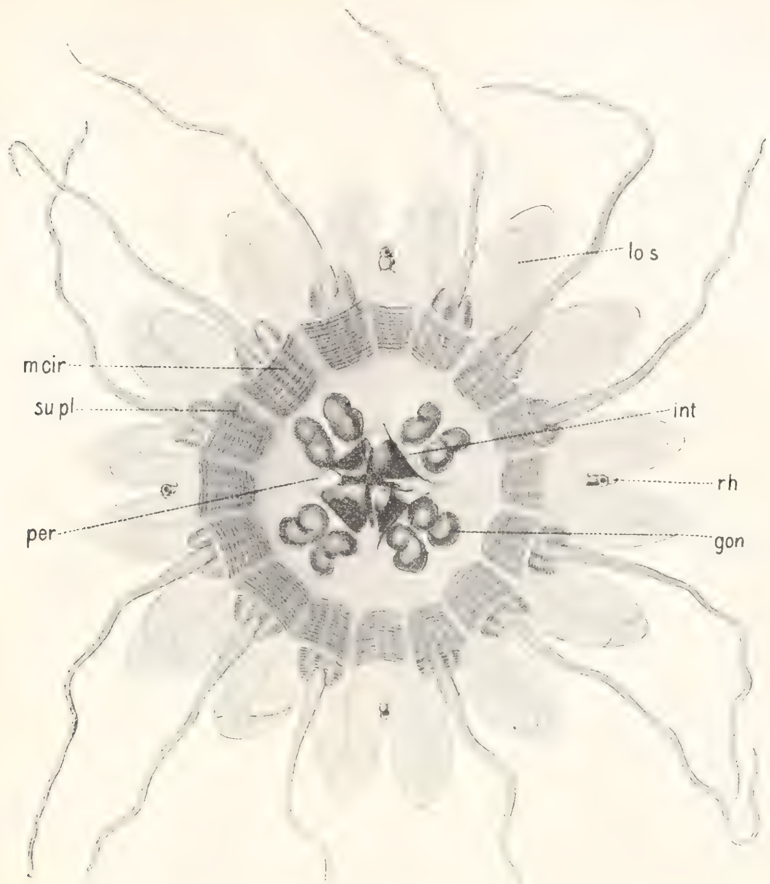


Fig. 8. Subumbrellaransicht einer Scyphomeduse. Nach Maas. per Perradius, int Interradius, gon Gonaden, rh Sinnesorgan, los Schirmrandlappen, m cir Circulärmuskel der Subumbrella in einzelne Radialplatten su pl zerfallend.

Coelenteratengruppen. Bei den Hydromedusen ist der Schirmrand einheitlich kreisförmig; von ihm geht noch einmal eine muskulöse Duplikatur des Ectoderms, das sogenannte Velum nach außen (craspedote Medusen). Dementsprechend liegt bei ihnen die nervöse Konzentration in Form eines doppelten „Nervenringes" gerade hier am Schirmrand, und ihm sitzen auch die Sinnesorgane auf. Bei den Scyphomedusen (ohne Velum, darum acraspede Medusen) ist kein Velum vorhanden, der Schirm zerfällt in eine (meist den Radien der Scyphopolypen entsprechende) Zahl (typisch zweimal vier) von Lappen. In den Nischen dieser Lappen liegen die nervösen Konzentrationsstränge sowie die Sinnesorgane. Ebenso zeigen die Scyphomedusen in ihrem Zentralmagen noch eine reguläre Facheinteilung wie die Scyphopolypen, namentlich in der Entwickelung; weniger ausgeprägt ein ectodermales Schlundrohr, wie diese; desto deutlicher aber die Gastralfilamente, alles Bildungen, die den Hydromedusen fehlen.

Der bedeutsamste Unterschied in den Medusen beider Gruppen liegt jedoch in ihrer entwickelungsgeschichtlichen Beziehung zum Polypen. Bei den Hydromedusen ist diese indirekt: die Medusen sind ebenso wie die Polypen selbst Personen der Kolonie, durch seitliche Knospung entstanden. Im typischen Fall lösen sie sich vom Stock, entsenden Geschlechtsprodukte ins Wasser; aus dem befruchteten Ei entsteht nach Zellvermehrung eine zweischichtige aus Ectoderm und Entoderm bestehende Larve, die sogenannte Planula (siehe unten). Diese setzt sich wieder an, wird zum Primärpolypen und dann beginnt die Knospung von weiteren Polypen resp. von Medusen. Nur in Ausnahmefällen tritt eine Aenderung in diesem festgelegten Verhältnis von freier und seß-

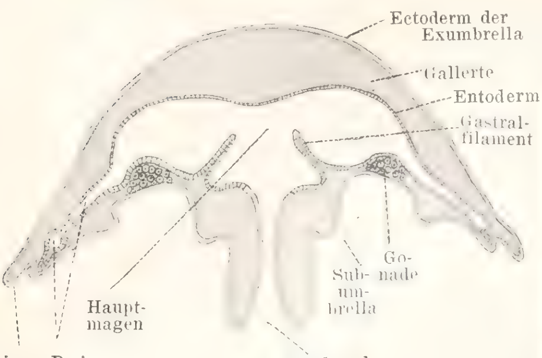


Fig. 9. Sagittalschnitt durch Scyphomeduse.

hafter Lebensweise, von geschlechtlicher und ungeschlechtlicher Fortpflanzung, dem sogenannten Generationswechsel ein.

Bei manchen Medusen kommt die aus dem Ei entstandene Larve nicht zum Festsitzen und zur Sprossung, sondern diese wird selbst direkt zur Meduse (Tracho- und Narcomedusen siehe unten). In anderen Fällen findet umgekehrt wohl ein Festsetzen, Koloniebildung und die Sprossung von medusenartigen Geschlechtsindividuen statt; aber diese lösen sich nicht ab, sondern nur die Geschlechtsstoffe selbst, resp. die Larven gelangen ins umgebende Wasser, um dann sich festzusetzen und neue Kolonien zu bilden. Diese Träger der Geschlechtsprodukte (Gonophoren, Sporosacs) können als rückgebildete Medusen aufgefaßt werden. Manchmal ist allerdings der medusenartige Bau kaum kenntlich, indem die Geschlechtsprodukte so früh reifen, daß von der Meduse erst die erste Vorwölbung gebildet ist; immer aber sind es doch besondere Personen, wie die Polypen in einem Cyklus von gleichen Artindividuen hervorgebracht.

Bei den Scyphomedusen sind Polyp und Meduse ein und dieselbe Person. Aus dem befruchteten Ei entsteht eine sich festsetzende Larve. Dies „Scyphopolypen"-Stadium ist aber nur vorübergehend (die Sprossung tritt ganz zurück), und es wandelt sich entweder ganz zur Meduse um unter Loslösung von der Unterlage oder löst sich in einzelne freiwerdende Medusenscheiben auf (siehe unten Fig. 39, 40). Bei der einen Hauptgruppe der Scyphozoen, den Anthozoen, werden aber überhaupt keine Medusen gebildet. Hier herrscht wieder (siehe Korallen) Sprossung und Koloniebildung. Die Verbreitung der Art geschieht durch Planulalarven, die aus dem befruchteten Ei entstanden, in der Mutterkolonie reifen, dann erst herausschwärmen, um sich nach kurzem planktonischem Leben als Primärpolypen festzusetzen und dann ausschließlich Polypenindividuen zu erzeugen. Die zwei Gestalten der Coelenteraten, Polyp und Meduse, die bei den Hydrozoen abwechseln, sind hier einander ausschließend, auf zwei verschiedene Systemgruppen verteilt, und da mit dieser Einseitigkeit auch eine Spezialisierung und Höherentwickelung beider Organisationen

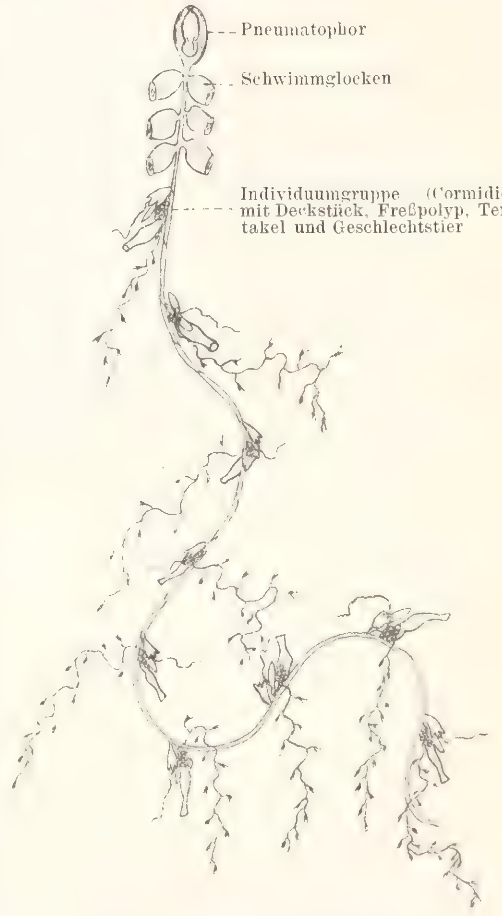


Fig. 10. Schema einer Siphonophorenkolonie. Nach Delage. Verändert.

verbunden ist, so unterscheidet man mit Recht zwei besondere Unterklassen, die Scyphomedusen und die Anthozoen.

Auch bei den Hydrozoen kann außer den typischen Formen noch eine besondere Untergruppe, die Siphonophoren, unterschieden werden, schwimmende Kolonien, bei denen der Dimorphismus zu einem Polymorphismus ausgestaltet ist. Nicht nur gibt es hier mehrere Sorten von Polypen mit verschiedener Funktion (Freß- und Wehrpolypen), sondern auch unter den medusenartigen Personen hat eine weitere



Fig. 11. Schematischer Schnitt einer Siphonophorenkolonie. Nach Lang. Verändert.

Arbeitsteilung stattgefunden. Die einen sind Träger der Geschlechtsstoffe geblieben, doch hat ihre Loslösung nicht mehr die Wichtigkeit, da ja die ganze Kolonie flottiert, und in vielen Fällen sind es daher bloße am Stock verbleibende „Gonophoren". Andere medusenartige Tiere sind aber unfruchtbar und dienen durch ihr Schwimmen ausschließlich der Fortbewegung der ganzen Kolonie, bald in Vielzahl, bald als einzelne besonders kräftige „Schwimmglocken". Wieder andere haben ihren Schirm als Schutzglocke entwickelt und dienen so als verbreiterte „Deckstücke", unter denen eine Anzahl Freß- und Geschlechtstiere am Stamm Platz finden kann. Auch dieser selbst zeigt Veränderungen entsprechend dem Schwimmleben, z. B. Aufblähen zu einem Luftschlauch am oberen Teil, Beschränkung der Verzweigung und Zusammendrängung der Personen um eine vertikale Hauptachse; überhaupt ist durch die Arbeitsteilung die Selbständigkeit der einzelnen Individuen viel geringer als in der festsitzenden Kolonie, so daß sie hier zu bloßen Organen degradiert sind und das ganze Siphonophor eine Individualität höherer Ordnung darstellt. Aus all diesen Gründen ist es gerechtfertigt, trotz des durchaus hydrozoenartigen Baues der einzelnen Individuen für die ganzen Stöcke eine eigene Systemgruppe aufzustellen (siehe unten).

2. Histologie. Die gewebliche Ausprägung der Coelenteraten erhält ihre Besonderheit durch den Gegensatz zwischen der niedrigen Organisationsstufe, dem einfachen Schichtenbau des Gesamtkörpers einerseits und der vielseitigen Spezialisierung und Verwendung einzelner Zellen und Zellprodukte andererseits. Wohl gibt es hier Nähr- und Drüsenzellen, sogar quergestreifte Muskelfasern und nervöse Elemente, aber diese Differenzierungen sind, weil der ganze Körper im wesentlichen aus zwei Epithelschichten besteht, ebenfalls epithelial geblieben, zum Teil sogar noch an wirkliche Epithelzellen der äußeren oder inneren Schicht direkt gebunden, wie besonders die Muskeln; höchstens etwas in die Tiefe gegen die Grenzlamelle gerückt, „sub"- oder besser „basiepithelial" geworden wie die Nervenzellen und zum Teil die Hartgebilde.

Dadurch ist auch die gewebliche Arbeitsteilung innerhalb der Zellen etwas anders durchgeführt wie sonst im Tierreich; trotz des Gegensatzes von innerer und äußerer Schicht ist damit keine absolute Trennung von vegetativen und animalen Zellen gegeben, denn die typischen Nährzellen können mit Muskelfasern an ihrer Basis versehen, also vegetativ und animal zugleich sein; die einzelnen animalen Leistungen erscheinen aber auf verschiedene Zellen verteilt, also sind die Nerven- und Sinneszellen andere Elemente als die Muskelzellen. Zwischen den plasmareicheren Ectodermzellen und den mehr vakuolisierten Entodermzellen bestehen manche Unterschiede, aber auch manche Uebereinstimmungen: beide sind richtige Epithelien mit basiepithelialen Differenzierungen, beide können Nervenzellen enthalten, Muskelfasern bilden und Bindesubstanz ausscheiden; in beiden können die Genitalzellen liegen, aber nur das Entoderm enthält Nährzellen, und nur das Ectoderm enthält richtige Deckzellen. Beide Schichten sind gegenseitig nicht vertretbar, wie die Umstülpungsversuche bei Hydra u. a. lehren, nach denen keine gegenseitige Ersatzleistung der Zellen, sondern ein Zurückwandern in die richtige Lage eintritt.

Sowohl für die niedrige wie für die höhere

Ausprägung der Polypenformen gilt diese Vielseitigkeit des Entoderms. Bei den letzteren, besonders den Anthozoen, ist sogar die entodermale Muskulatur ganz besonders entwickelt (siehe unten). Bei den Medusenformen aber, sowohl den Hydro- als den Scyphomedusen ist die Scheidung animaler und vegetativer Funktionen nach Ectoderm und Entoderm viel schärfer durchgeführt. Die Muskulatur ist hier (vom herunterhängenden Magenschlauch, Manubrium, abgesehen, der den Polypen zum Teil vergleichbar ist) ausschließlich ectodermal; auch fehlen dem Entoderm Nerven- und Sinneszellen.

Als die einfachsten, wenn auch wohl nicht ursprünglichsten Entodermzellen können daher die vom Magen und Kanalsystem der Medusen gelten. Diese Nährzellen in einfacher Schicht liegend, sind hoch zylindrisch, stark vakuolisiert und enthalten verschiedene Einschlüsse je nach dem Stand der Ernährung. Oft zeigt sich eine Scheidung in einen dem Hohlraum zugekehrten plasmareicheren Teil, der amöboide Fortsätze zu bilden vermag, und in einen unteren vollständig vakuolisierten. Basal sitzen sie mit plasmatischer Grenzfläche der Stützlamelle, resp. Gallerte auf. Dies bedingt den Unterschied von den „Nährmuskelzellen" der Polypenformen. Bei ihnen findet sich basal, tangential verlaufend, eine Muskelfaser als

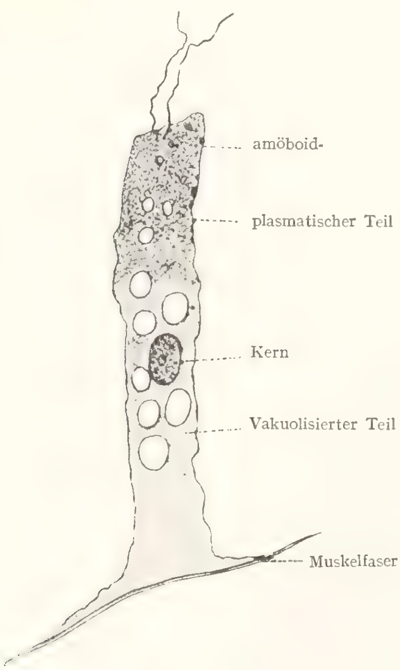


Fig. 12. Nährmuskelzelle. Nach K. C. Schneider. Etwas verändert.

eine Differenzierung des Plasmas; die einzelne Zelle mit ihrem Geißelschopf am amöboiden Ende, der Faser am anderen, erscheint danach wie ein polyfunktioneller Protozoenorganismus. Durch den epithelischen Zusammenschluß der Zellen wird hier eine enge Anlagerung der basalen Muskelfasern zu einer Flächenschicht erzielt. Bei weiterer Ausbildung kommt es dann zu einer Faltung, an der auch die Stützlamelle teilnimmt, so daß auf dem Querschnitt ein kompliziertes Bild erscheint (vgl. Fig. 26.)

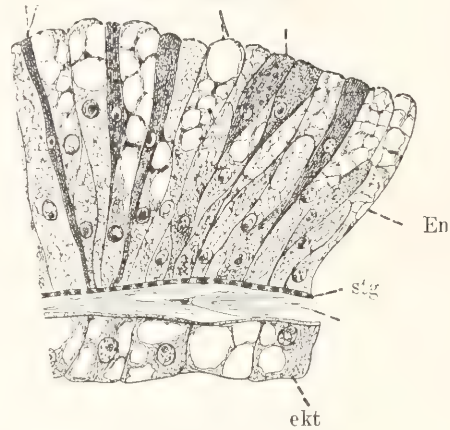


Fig. 13. Cordylophora lacustris, Teil eines Längsschnittes durch einen Polypen (Hydranthen). ekt Ektoderm, stg Stützgallerte, En Entoderm, drz „Drüsenzellen", kdr „Körnerdrüsenzellen", stz „Stützzellen". Nach Pauly.

Diesen komplizierten Bildungen stehen die noch weiter vereinfachten Entodermzellen gegenüber, wie sie ebenfalls bei Medusen vorkommen; in derem ganzen Kanalsystem zeigt sich nämlich ein Gegensatz zwischen den Zellen der Bodenfläche (nach der Subumbrella) und denen der Deckfläche (Exumbrella). Nur die ersteren sind wirkliche Nährzellen und bilden mit ihren hochzylindrischen, eng aneinander geschlossenen Körpern die auch vom Darm höherer Tiere bekannten Falten und Krypten; die an der Decke stellen dagegen flache plasmaarme Zellen ohne Nährvacuolen dar. Noch mehr rückgebildet sind die Zellen der sogenannten Entodermlamelle, die bei den Medusen als Verwachsungsplatte zwischen den wegsam gebliebenen Teilen des Kanalsystems, Magen, Ringkanal und Radiärkanälen ausgespannt erscheint. In anderer Weise reduziert resp. umgebildet sind die entodermalen Zellen der Tentakelachse. Bei hohlen Tentakeln lassen sie sich ohne weiteres in ihrer Form von gewöhnlichen Entodermzellen des gastralen Hohlraums ableiten, nur sind sie derber; bei soliden Tentakeln zeigen sie eine deutliche Membran.

Ihr Plasma ist noch weiter vakuolisiert, oft auf einen einzigen Streifen im Innern der Zellen beschränkt. Die Zellen sind dicht an-

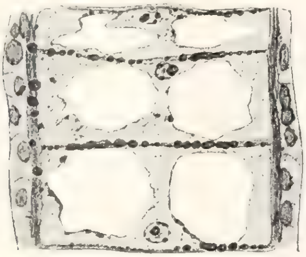


Fig. 15. Tentakelstück einer Narcomeduse mit chordalem Entoderm.

einander gepackt, vielfach zu einem Strang, der nur eine einzige Zelle im Querschnitt zeigt (vgl. auch Fig. 34). Solches Gewebe ähnelt sehr stark dem Pflanzengewebe, oder noch eher dem Chordalgewebe bei Wirbeltieren und hat wie dies eine stützende Funktion. Außer in der Tentakelachse kommt solches aus dem entodermalen Raum stammendes Stützgewebe auch bei manchen Medusen am Grund des Magenstiels und als Versteifung des Schirmrandes vor.

Im Ectoderm sind die richtigen Epithelzellen, die an ihrer Basis eine Muskelfaser tragen, die überwiegenden Elemente. Diese „Deckmuskelzellen" durchsetzen die ganze Schicht von der freien Fläche, wo sie meist einen Wimperschopf (keine größere Einzelgeißel) tragen, bis zur Stützlamelle. Auch diese ectodermalen Epithelmuskelzellen können an ihrer freien Fläche amöboide Fortsätze aussenden, die, z. B. am Fuß der Polypen, zum Festheften dienen. Andere von ihnen sind drüsiger Natur trotz ihrer Muskelfaser, so daß auch darin eine Vereinigung animaler und vegetativer Funktionen innerhalb ein und derselben Zelle gegeben ist. Es können, wie auch für das Entoderm nachzutragen wäre, Schleim- und Eiweißdrüsenzellen unterschieden werden. Vielfach bevorzugen diese besondere Körperstellen, so das ectodermale Schlundrohr und die Filamente an den Septen der Anthozoen.

Die aus den aneinandergereihten Fasern entstehende flächenhafte Muskellage erfährt auch hier im Ectoderm eine Vergrößerung durch Faltung, an der ebenfalls die Stützlamellenfortsetzung teil hat. Dies kann bis zu wirklicher Abfaltung gehen, so daß eine vom Epithel völlig getrennte, sogar in die Gallerte hineinrückende Muskulatur entsteht. Die tangential zu der einzelnen Zelle stehenden Muskelfasern zeigen auf größere Strecken hin eine einheitliche und übereinstimmende Verlaufsrichtung, so daß ganze Fasersysteme mit bestimmter Anordnung zu den Körperachsen gebildet werden. Man kann zunächst ein oral-aborales oder longitudinales System von einem zirkulären oder Ringfasersystem bei den Polypenformen unterscheiden. Bei Hydroidpolypen wird das longitudinale von Ecto-, das zirkuläre von Entodermzellen geliefert; bei Anthozoen liegt der überwiegende Teil auch der Längsmuskulatur im Entoderm, und zwar in der einen Wand der Septen (vgl. Fig. 26). Bei den Medusenformen ist fast die ganze Muskulatur rein ectodermal; die oral-aboral verlaufende muß hier als Radiärmuskulatur bezeichnet werden; sie verläuft vom Magenstiel in mehr oder minder deutlichen Zügen in der Subumbrella nach dem Schirmrand und setzt sich dort in der Tentakel fort. Die Ringmuskulatur befindet sich, abgesehen vom Magenstiel, vorzugsweise in der Subumbrella, bei den Hydromedusen als gleichmäßige Lage quergestreifter Fasern, deren Zugehörigkeit zu den einzelnen Zellen nicht mehr sicher festzustellen ist (?).

Das Velum, die Duplikatur des Schirmrandes, trägt demnach auf beiden Seiten eine solche ectodermale Ringmuskulatur. Bei den Scyphomedusen liegen die Ringfasern meist nicht in der ganzen Subumbrella gleichmäßig verteilt, sondern in einem stärkeren, mitunter fast fleischigen Randring angehäuft; dieser und Auszackungen des Schirmrands, die Randplatten, die ebenfalls muskulös sind, vertreten hier das Velum (vgl. Fig. 8).

Die eigenartigen Elemente des Cnidariergewebes, die Nesselzellen können hier angeschlossen werden, da sie gewissermaßen

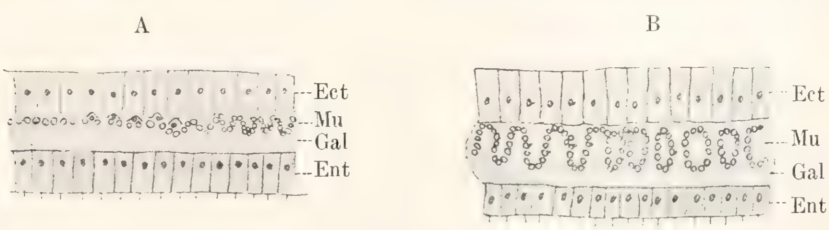


Fig. 14. Fortschreitende Abfaltung der Muskulatur.

einseitig spezialisierte Drüsenzellen darstellen, die auch muskulöse Differenzierungen in ihrem Plasma entwickeln. Sie zeigen neben dem Kern ein festumrandetes, stark lichtbrechendes Körperchen, die Nesselkapsel oder Cnide.

a b

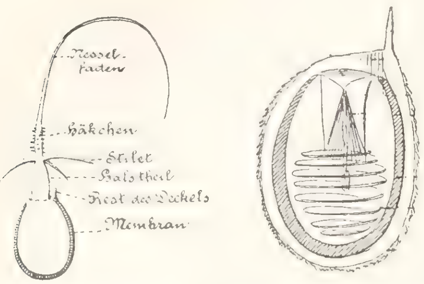


Fig. 16. Nesselzellen. Aus Kükenthals Praktikum. a) Nesselfaden ausgestülpt; b In der Kapsel.

Diese ist mit einem ätzenden Saft erfüllt und enthält ferner einen herausschnellbaren Faden als Fortsetzung der inneren Kapselwand (Fig. 16a und b). Dieser Faden bildet mit seinem basalen, verstärkten, öfters mit Widerhaken versehenen Ende, die Längsachse der Kapsel (Fig. 16b). Sein peripheres, viel dünneres Ende ist in Spiralwindungen daran aufgewickelt. Die Kapselwand ist distal unterbrochen, aber wieder durch einen kompliziert eingesetzten Deckelapparat über dem Fadengrund geschlossen. Dadurch ist eine zum Oeffnen vorgebildete Stelle gegeben. Nach außen trägt die Nesselzelle einen (aus verschmolzenen Wimpern gebildeten) starren Fortsatz, das Cnidocil, bei dessen Reizung

a b

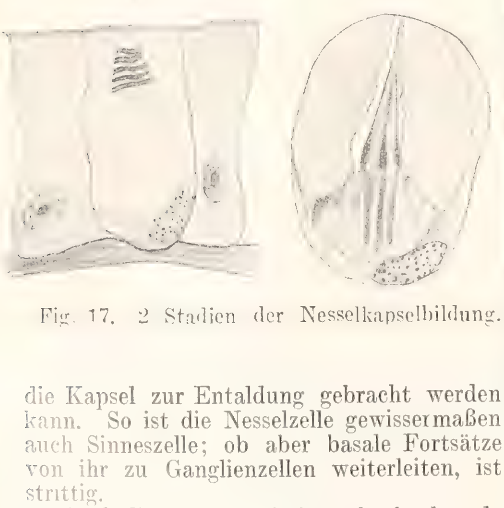


Fig. 17. 2 Stadien der Nesselkapselbildung.

die Kapsel zur Entaldung gebracht werden kann. So ist die Nesselzelle gewissermaßen auch Sinneszelle; ob aber basale Fortsätze von ihr zu Ganglienzellen weiterleiten, ist strittig.

Auch die erste schwierig zu beobachtende Anlage der Kapsel und ihrer inneren Teile in den basiepithelialen indifferenten oder „Bildungszellen" ist nicht ganz geklärt. Es handelt sich um die Ausscheidung eines geformten Produkts; wie bei aller Sekretion, ist eine vermehrte Tätigkeit des Kernes und Stoffaustausch mit dem Plasma festzustellen; es besteht aber keine Veranlassung, die erste Anlage der Kapsel, resp. ihres Inhalts („Sekretstrang") als Chromidialsubstanz zu bezeichnen. Die Wand ist als „Sklera" deutlich von Anfang an erkennbar, und durch deren eigene Färbung sind solche jungen Bläschen von bloßen Vakuolen unterschieden. Der Sekretstrang zerfällt in Körner; der Schlauch legt sich extrakapsulär an und wird mit zunehmendem Wachstum in das Kapselinnere eingestülpt. Dann folgt die Ausprägung der feineren Strukturen, der Häkchen am Schlauch, des Deckels der Kapsel, und eine Erstarrung und Streckung der ganzen Cnide. Die Nesselzellen selbst sind während dieses Vorgangs nicht am Bildungsort geblieben, sondern haben eine aktive Wanderung nach dem Verbrauchsort angetreten, z. B. vom Schirmrand auf die Tentakel; dort verharren sie bis zur Entladung. Bei dieser sind jedenfalls Quellungsvorgänge des Kapselsekretes wirksam, vielleicht auch daneben muskulöse Fäserchen der Zelle. Nach Absprengung des Deckels erfolgt dadurch die Ausstoßung des Schlauchs und die Eintreibung ins Beutetier. Hierbei bestehen jedoch funktionelle Unterschiede bei verschiedenen Kapseln (siehe unten). Die Mutterzelle selbst geht dabei zugrunde und wird ausgestoßen. Die Nesselzelle ist danach das vielseitigste Element im Organismus des Coelenteraten; es hat keinen Sinn, sie einer bestimmten Gewebskategorie einzuordnen; sie bildet Produkte eigener Art, die Nesselkapseln, daneben reizempfindliche und eventuell kontraktile Strukturen; sie hat sich aber außerdem die Fähigkeit amöboider Fortbewegung bewahrt.

Von diesen Nesselkapseln gibt es verschiedenerlei Abänderungen, unter Umständen bei ein und derselben Spezies. Schon bei der gewöhnlichen Süßwasserhydra werden drei verschiedene Kapselsorten unterschieden, die auch im Gebrauch auseinandergehen: große ovale, deren Schläuche sich einbohren und die dadurch mechanisch festhalten, kleine mit vielen Spiralen, die sich um die Füße und chitinigen Borsten der zu fangenden Krebstierchen wickeln, also ebenfalls mechanisch wirken, und eine dritte Sorte, die durch ihren Saft besonders chemisch wirkt, aber auch beim Festkleben der Tentakelfäden und somit für die Ortsbewegung der ganzen Hydra in Betracht kommt. Für die Spezies sind innerhalb gewisser Variabilitätsgrenzen Kapseln von bestimmter Form und Größe charakteristisch; Polyp und Meduse eines und desselben Generationszyklus können daran trotz ihrer sonstigen Verschiedenheit

als zugehörig erkannt werden. Bei den Medusen, namentlich den Scyphomedusen, kommt neben der mechanischen auch die Giftwirkung in Betracht, die durch die Kapseln der großen kontraktilen Tentakel vermittelt wird. Die Nesselkapseln der Siphonophoren sind durch besonders komplizierten Bau ausgezeichnet: um das Cnidocil herum eine eigene „Entladungskappe mit Gitterfasern", ferner andere elastische Strukturen an der Kapsel selbst. Bei den Anthozoen, speziell den Actinien, kommen zweierlei ganz verschiedene Kapseln vor, außer den typischen noch dünnwandige, sogenannte Klebkapseln, die aber wohl nur eine Ausbildungsabweichung der normalen darstellen; unter den letzteren, die hier besonders gestreckt, manchmal ganz stabförmig sind, gibt es ebenfalls meist mehrere Sorten bei einer Art. Eine Umbildung der Kapseln während der Entwickelung stellen auch die in ganzen Polstern und Streifen, besonders bei Tracho- und Narcomedusen, am Schirmrand vereinigten Cniden dar; hier dienen sie durch die Festigkeit der Wand und ihre dichte Lagerung als eine Art Stützgewebe. Der Faden kommt vielfach nicht zur richtigen Ausbildung, so daß demnach ein Funktionswechsel stattgefunden hat.

Schon daraus ist ersichtlich, daß die Nesselkapseln nicht unregelmäßig im Körper zerstreut liegen, sondern bestimmte durch Körperbau einerseits, durch Funktion andererseits gegebene Regionen bevorzugen. Man kann Ursprungsstätte und Verbrauchsstätte unterscheiden schon bei den indifferenter gebauten Polypen, mehr noch bei den Medusen. Bei ersteren liegt die Ursprungsstätte meist im Ectoderm der Hydrorhiza und des Hydrocaulus (siehe oben). Die Nesselzellen wandern dann aktiv in der Kolonie auf die Hydranthen resp. deren Tentakel und den Mundrand. Bei den Medusen liegt eine Bildungsstätte auf der Exumbrella; die Nesselzellen wandern von da, manchmal in regelmäßigen radiären Streifen, zum Schirmrand, wo sie sich zirkulär ausbreiten und in den Tentakelbasen anhäufen, um dann ebenfalls auf die Tentakel überzuwandern. Eine andere Bildungsstätte liegt bei den Medusen im Magenstiel, öfter sogar im Entoderm und die Nesselzellen können dann nach Durchdringung der Stützlamelle in das Ectoderm des Mundrandes gelangen, diesen oft zu ganzen Zipfeln, sogenannten Mundtentakeln, ausziehen. Auch bei den Anthozoen ist eine entodermale Brutstätte der Nesselkapseln nachgewiesen. In ihrer Entstehung von indifferenten Bildungszellen, in ihrer Wanderung und wechselnden Lagerung zu den Keimblättern zeigen die Nesselzellen eine merkwürdige Analogie mit den Genitalzellen.

Die Coelenteraten sind die niedrigstorganisierte Tiergruppe, bei der nervöse Elemente nachgewiesen sind — Spongien zeigen keine solchen. Diese gleichen in der histologischen Ausprägung den entsprechenden Gebilden höherer Tiere, zeigen aber in ihrer Anordnung manche Eigentümlichkeit. Es gibt zweierlei, auch durch Lage verschiedene Elemente, die jedoch durch Uebergänge verbunden sind: a) rein epitheliale Nervensinneszellen und b) basiepitheliale Nerven- oder Ganglienzellen. Die ersteren liegen zwischen den gewöhnlichen Deckzellen, zeigen am äußeren Ende einen starreren Plasmafortsatz (Palpocil, Sinneshaar oder eine andere Umformung) zur Reizaufnahme, am inneren Ende gehen sie in einen fadenförmigen Fortsatz über, der zu einer Nervenzelle leitet. Auch diese Zellen liegen manchmal noch mit einem Teil ihres Plasmakörpers im Deckepithel, nach außen zeigend; sie sind offenbar aus Epithelzellen hervorgegangen, nicht aber aus solchen, die bereits Muskeln differenziert hatten (die Anschauung von „primitiven Neuromuskelzellen", die beide Elemente enthalten sollen, erfährt durch die Beobachtung keine Stütze). Sie gleichen in gewissen Färbeeigentümlichkeiten den Ganglienzellen der höheren Tiere, unterscheiden sich aber durch im Verhältnis geringere Größe des Zellkörpers Dieser zeigt zwei oder mehrere Fortsätze, wodurch solche Zellen untereinander zu einem Netz verbunden werden. Die Fortsätze selbst sind untereinander gleichwertig; es können nicht besondere Nervenfortsätze von gewöhnlichen Plasmafortsätzen unterschieden werden, ebensowenig sind lange leitende Bahnen vorhanden (die Frage von besonderen Strukturen als leitenden Fibrillen innerhalb der Faser braucht bei den Coelenteraten überhaupt nicht erörtert zu werden, da hier alle Zellen untereinander noch in plasmatischem Zusammenhang stehen, „die Fibrillengitter" nicht aus den Zellen herausverlagert sind). Wir haben also meist ein in einer Ebene ausgebreitetes Geflecht von Nervenzellen, „Plexus" (Fig. 18). In dieses treten

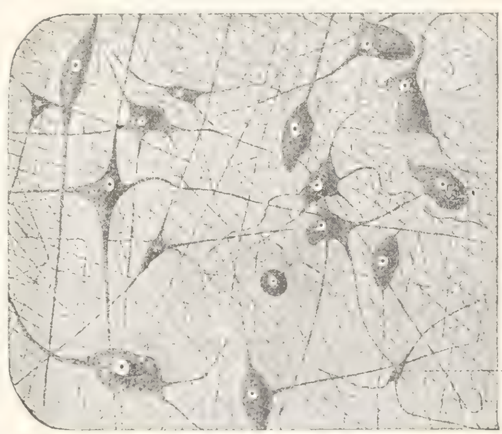


Fig. 18. Ganglienzellen und Nervenfibrillen einer Actinie. Nach O. u. R. Hertwig.

sensible Fasern aus der darüberliegenden Aufnahmefläche ein und von ihm gehen motorische Fasern zur darunter befindlichen Muskellage; speziell zum Plasmabelag der Muskelfasern (bei Actinien als motorische

Endplatten beschrieben). Derartige Geflechte können im Ectoderm wie im Entoderm liegen, sind aber schon bei Polypen im Ectoderm stärker entwickelt, bei Medusen fast ausschließlich dort zu finden.

Im einfachsten Fall ist das Geflecht gleichmäßig über den Körper ausgebreitet, aber schon bei Polypenformen ergeben sich Andeutungen von Konzentrationen, und Gegenden besonderer Bevorzugung, so in der Umgebung der Mundscheibe und (speziell bei Anthozoen) auch am Grund der Tentakel. Bei deren skelettbildenden Formen, z. B. den Alcyonarien (siehe unten) stehen im Ectoderm des Coenosarcs überhaupt keine nervösen Elemente, übrigens auch keine Muskeln, Drüsen, Nesselkapseln, sondern solche befinden sich nur an den herausragenden Teilen des Einzelpolypen, hier aber um so stärker entwickelt. Die Verlaufsrichtung der Nervenfasern ist im Gegensatz zu der der Muskelfasern wirr; auch an Stellen größerer Verdichtung ist noch ein Netz mit nur schwacher Bevorzugung einer bestimmten Richtung, je nach der Körperregion, z. B. zirkulär zu erkennen.

Bei Medusen tritt eine stärkere Verdichtung des Netzes zu einem Strang ein. Zwar bildet auch bei ihnen der bei weitem größere Teil der Nervenelemente noch ein diffuses Geflecht und zwar in der unteren Wand der Glocke (Subumbrellar-Plexus). Aber am

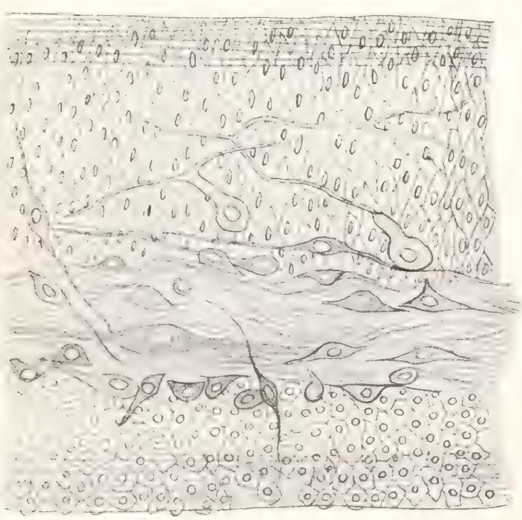


Fig. 19. Konzentrierter Nervenstrang (aus dem Randring einer Trachomeduse. Nach O. u. R. Hertwig.

Schirmrand ergeben sich stärkere Konzentrationen: bei den Hydromedusen in Form eines doppelten Nervenringes innen und außen vom Ansatz des Velum, bei den Scyphomedusen in örtlich und nach Zahl festgelegten Hauptsinnesbezirken in den Nischen zwischen den Randplatten. In beiden Fällen bildet sich dadurch ein gewisser Gegensatz zwischen einem zentralen und einem peripheren Nervensystem aus, der aber weder anatomisch noch funktionell ganz durchgreifend ist; das eine geht unmittelbar in das andere über, auch der Plexus der Subumbrella kann radiäre, wenn auch nicht so gedrängte Züge wie der Rand zeigen. An letzterem sind, bei den Hydromedusen innerhalb des Ringes, bei den Scyphomedusen in den acht Sinnesbezirken, die Ganglienzellen besonders zahlreich. Die Zweiteilung des Ringes der Hydromedusen entspricht, wie schon die Lagerung andeutet, gewissen Verschiedenheiten in der Leistung. Der innere Ring gehört mehr der Muskulatur der Subumbrella, der äußere liegt in unmittelbarer Nachbarschaft der sogenannten Sinnesorgane.

Diese sind neben den Tentakeln, aus denen sie zum Teil abgeleitet werden, die einzigen Stellen des Coelenteratenkörpers, wo sich verschiedenartige Gewebsbildungen, zum Teil sogar aus verschiedenen Keimblättern, zu einer höheren Einheit mit bestimmter Leistung, einem „Organ", zusammenschließen. Außer den eigentlichen Sinneszellen kommen darin Hilfsapparate, aus umgeformten Epithelzellen zusammengefügt, dazu; die Sinneszellen können selbst, je nach der Leistung, mannigfache Umbildungen ihres peripheren Teils aufweisen. Die entsprechende Deutung ergibt sich außer aus Versuchen (siehe unten) auch aus anatomischen Gründen. Am einfachsten gebaut, die rein epitheliale Schichtung noch am deutlichsten aufzeigend, erscheinen die Organe des Gefühlssinnes; solche finden sich nicht nur über die Tentakel zerstreut, sondern auch am Schirmrand in Form von Zellstreifen, die aus Sinneszellen mit starken, oft nach Größe abgestuften Sinneshaaren und zwischenliegenden Stützzellen bestehen und die sogenannten „Tastkämme" bei vielen Medusen bilden. Zum Teil davon ableitbar sind andere, für eine besondere Art mechanischen Reizes eingerichtete Sinneswerkzeuge, die Statocysten oder Gleichgewichtsorgane. Als Hilfsapparate treten hier von besonderen Ectodermzellen erzeugte Konkremente, meist aus kohlensaurem Kalk hinzu, die je nach der Lage zur Schwerkraft auf benachbarte Ectodermzellen, d. h. deren Tasthaare wirken. Ein Verband solcher Sinneszellen kann mit einem oder mehreren Konkrementen zusammen in einem halb offenen oder auch ganz geschlossenen Grübchen vereinigt sein. Solche Grübchen liegen bei einer Gruppe der Medusen innen an der Ansatzstelle des Velums; bei anderen Medusen ist der Bau

etwas komplizierter, indem an einer tentakelartigen kleinen Vorwölbung des Schirmrandes von Entodermzellen solche Konkremente gebildet werden und so ein Klöppel erzeugt wird, der auf ein an seinem Grund stehendes Sinnespolster aufschlägt. Auch hier kann eine grubenförmige Einsenkung zustande kommen, die den Klöppel samt seiner Tastpolsterumgebung ins Innere, sogar bis in die Schirmgallerte hinein versenkt. Noch weiter zusammengesetzt sind die in den Randnischen stehenden Sinnesklöppel der Scyphomedusen (Fig. 21). Auch in ihnen wird die entodermale Achse starrer Stellen am distalen Ende zur Hervorbringung der „Gleichgewichtssteine" benutzt. Die ectodermalen Sinnespolster sind hier besonders stark entwickelt und liegen an mehreren Zellen des Klöppels (der am distalen Ende noch von einer Schuppe überdacht ist) sowohl subumbrellar, als exumbrellar untereinander durch Nervenzellen verbunden, die von da arkadenartig auch in das Netz der Subumbrella ausstrahlen. So entsteht im Bereich eines jeden Klöppels eine nervöse Konzentration (vgl. Fig. 28).

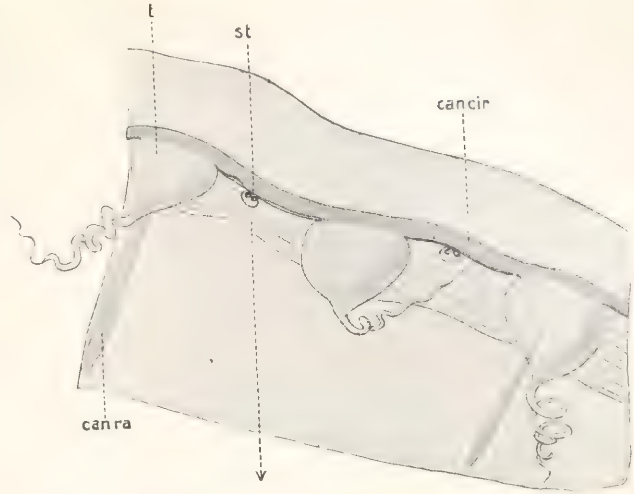


Fig. 20. Schirmrand einer Leptomeduse mit Tentakel (t) und Sinnesorganen (st). Nach Maas. can cir Ringkanal, can ra = Radiärkanal, v = Velum.



Fig. 21. Sinneskolben ot einer Scyphomeduse. Unter der Deckschuppe (sq), pi Pigment, li Linse des Auges, bu basaler Bulbus. Nach Maas.

Außer den Gleichgewichtsorganen trägt der Klöppel resp. seine Umgebung noch andere Sinneswerkzeuge. Exumbrellar ist oberhalb des Nischengrundes eine Grube erkennbar, oft in viele Radiärfalten gelegt, deren basale Zellen sich im Gegensatz zum übrigen flachen Epithel des Außenschirms als ein zusammenhängendes Sinnespolster darstellen, der Beschaffenheit nach wohl für chemische Reize (Geschmack) bestimmt. Vor allem aber tragen die meisten Klöppel sogenannte „Augen" (Fig. 21).

Solche mindestens als lichtwahrnehmende Organe zu deutenden Gebilde kommen auch bei anderen Medusen selbständig am Schirmrand vor. Für diese „Ocellen" ist in erster Linie das Vorhandensein eines Farbstoffs bezeichnend, der von bestimmten Zellen ausgeschieden, die wahrnehmenden Zellen oder Zellteile vom übrigen Gewebe abtrennt; ferner das Vorhandensein glasiger „lichtbrechender" Strukturen, entweder von den Zellen als periphere Schicht („Linse" oder „Cornea") abgeschieden oder als distale durchsichtige Teile von Zellen selbst entwickelt. Charakteristisch ist ferner die gedrängte Anordnung all dieser Elemente zu einem annähernd kugeligen Körper, in welchem die Sinneszellen und der Farbstoff die nach innen liegende, die glasigen Zellen die nach außen gerichtete Wand darstellen. Im einzelnen ergeben sich zahlreiche Verschiedenheiten von einfachen Pigmentflecken am Schirmrand der Hydromeduse bis zu den komplizierten „Doppelaugen", wie sie am Klöppelstiel bei einigen Scyphomedusen entwickelt sind (vgl. Fig. 21).

Bedeutsam ist, daß all diese spezialisierten Sinnesorgane auch nach systematischen Gruppen verschieden sind. Abgesehen davon, daß sie den festsitzenden Polypen, auch den sonst höher organisierten ganz fehlen, sind sie auch innerhalb der einzelnen Medusengruppen unterschiedlich entwickelt, bald die einen, bald die anderen, bald mehrere zusammen. Von den Hydromedusen hat eine Gruppe, die Anthomedusen, nur Ocellen, keine Statocysten, eine andere, die Leptomedusen, vorwiegend Statocysten, und wenn Ocellen vorhanden sind, sind sie nicht als selbständige

Körper, sondern aus dem Außenepithel der Statocysten entwickelt. Diese sind hier rein ectodermaler Natur. Bei den Tracho- und Narcomedusen ist die Achse und das Konkrement entodermal; Ocellen fehlen bei ihnen gänzlich. Bei den Scyphomedusen sind statische und lichtwahrnehmende Organe auf einem Klöppel vereinigt; aber deren Anordnung zueinander, die Zahl, Lage und Ausbildung der Augen zeigt ebenfalls systematisch verwertbare Unterschiede.

Alle bisher erwähnten geweblichen Differenzierungen bleiben stets im Zusammenhang mit der Mutterzelle, und die betreffenden Gewebe (Muskel, Nerven usw.) wahren darum ihren epithelialen Verband. Andere Differenzierungen, dem Schutz oder als Stütze dienend, treten jedoch als Abscheidungen aus den Zellen heraus und bilden zwischen den beiden Blättern eine primitive Mittellage oder Bindeschicht. Das gilt für die Stützlamelle der Polypen wie für die Schirmgallerte der Medusen, die als Grenzabscheidungen beider Blätter anzusehen sind. Die Gallerte ist nur eine ausgedehntere und sozusagen mehr verdünnte Form der Stützlamelle an den dafür bestimmten Stellen, also zwischen oberem Entoderm des Gastralraums und dem äußeren Ectoderm (Exumbrella). An anderen Stellen der Meduse, also zwischen Ento- und Ectoderm des Magenstiels in der Subumbrella, an den Tentakeln, findet sich die gewöhnliche festere Stützlamelle (Fig. 22). An der Grenze, also im

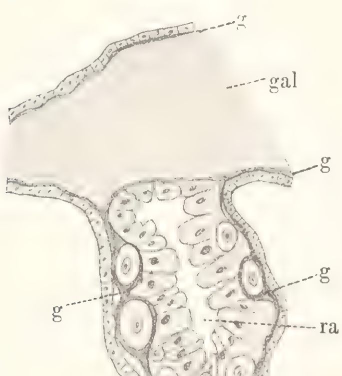


Fig. 22. Gallerte (gal) mit Grenzlamelle (g) vom Schirm und der Gonade einer Hydromeduse, ra Radiärkanal.

äußeren Winkel des Schirms geht die untere Lamelle in die obere Gallerte über; diese zeigt aber an ihren Grenzflächen noch eine Verstärkung gleich der gewöhnlichen Lamelle. Gallerte resp. Stützlamelle bilden auch eine Einscheidung um die Genitalprodukte (vgl. auch Fig. 29) und trennen diese als eine besondere Lage ab, auch wenn sie topographisch im Ecto- oder Entoderm zu liegen scheinen.

Die Gleichartigkeit von Stützlamelle und Gallerte zeigt sich ferner darin, daß die eine bei den niederen Polypenformen, die andere bei den Hydromedusen in gleich einfacher Weise ausgebildet ist, strukturlos und ohne Zellen; daß sich dagegen bei den höheren Polypen und Scyphomedusen die entsprechende Fortbildung in Lamelle wie Gallerte zeigt. Bei den Anthozoen liegen in der Stützlamelle Fibrillen in verschiedener Stärke und Anordnung, ferner Bindezellen, und in der Gallerte der Scyphomedusen zeigen sich ebensolche Zellen und Fasern, die sowohl als Fortsätze von Zellen als auch als Verdichtung der Interzellularsubstanz gedeutet werden. Die Anordnung der Faser folgt gesetzmäßig der mechanischen Inanspruchnahme, ist locker an den Fußteilen, zeigt aber bestimmt gerichtete Züge an den muskulösen Septen. Die besten, aber auch kompliziertesten Beispiele einer solchen „funktionellen Struktur" liefern die Siphonophoren, manche in ihren zum Flottieren umgebildeten Stammteilen, andere an ihrem am flachen Deck befestigten Segel.

In ihrer ersten Anlage stellen Stützlamelle und Gallerte Abscheidungsprodukte beider Blätter, vorzugsweise des äußeren, dar. Die später hineingeratenen Zellen sind wohl durchweg ectodermaler Abkunft. Die gleiche epitheliale Entstehungsweise und noch mehr die Bevorzugung des Ectoderms gilt für die H a r t g e b i l d e, die als Schutz und Skelett dienen. Deren einfachstes ist die bei Hydropolypen auftretende kutikulare äußere Schutzhülle, das Periderm, das keine weiteren Strukturen außer Lamellen verschiedener Abscheidung aufweist. Seine Ausbildung steht in einem gewissen Wechselverhältnis zur Stockbildung und Verzweigung (siehe oben). Manchmal sind nur die bodenständigen Stammteile, in anderen Fällen auch die hervorragenden Aeste und bei der bestversehenen Gruppe (Thecaphoren) auch die Einzelpersonen, sowohl Nähr- als Geschlechtsindividuen, mit solch schützender Hülle (Theca) versehen. Ebenso wie sie abgeschieden wurde, kann sie auch bei Wachstumsänderungen von Zellen resorbiert und wieder neu ausgeschieden werden. Die hornige Struktur ist bei Hydropolypen die Regel, eine verkalkte die Ausnahme. Doch gibt es auch hier eine Gruppe, bei der die Kalkausscheidung sehr mächtig wird, so daß sie den Korallen äußerlich gleichen (Hydrocorallinen). Bei den Anthozoen, den höheren Polypenformen, ist umgekehrt das Kalkskelett die Regel. Das Hornskelett kommt als Ausnahme ebenfalls vor, manchmal sogar neben der Kalkablagerung. Es wird epithelial als ganze Kutikularschicht vom Ectoderm ausgeschieden, sowohl als äußere Bekleidung als wie nach innen zu als Achse. Hier gesellt sich ihm auch der Kalk zu, bei manchen als ganze Lage, bei anderen in

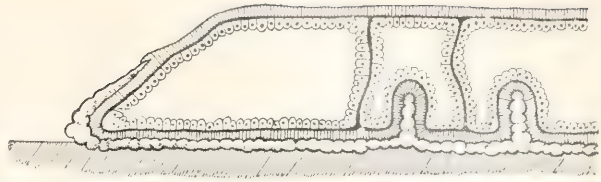


Fig. 23. Entwickelung des Kalkskeletts von Astroides calycularis. Nach v. Koch. Schematisch. Der Schnitt ist senkrecht auf die Fußscheibe in der Richtung einer Sekante geführt. An der Basis ist die Anlage der Fußplatte, links der Epithek, zur rechten Seite zwei von unten emporwachsende Sternleisten mit zwei Mesenterialsepten alternierend.

Gestalt einzelner Kalkkörper (Spicula), die von besonderen Zellen abgeschieden und in die Hornachse eingebettet werden (Fig. 23).

Diese zweierlei Arten der Absonderung, intrazellulär als Einzelkörper oder extrazellulär als epitheliale Lamelle, werden auch bei den reinen Kalkskeletten unterschieden. Hier erscheinen sie sogar für zweierlei Systemgruppen charakteristisch und zwar die erstere Bildungsweise für die Alcyonarien (Octokorallen), die letztere für die Madreporarien (Hexakorallen), sind aber durch Uebergänge verbunden. In ersterem Falle wandern in eine basiepitheliale hyaline Schicht, der Gallerte der Medusen vergleichbar, Ectodermzellen als Spiculabildner hinein; diese erzeugen in ihrem Innern, zuerst klein, gleich einem Exkretkorn, alsbald aber in charakteristischer Form die Konkremente, die vorwiegend, jedoch nicht rein aus kohlensaurem Kalk aufgebaut sind. Sie wachsen und können bald die Mutterzelle an Größe übertreffen. Bei einigen Arten können sie isoliert bleiben, bei anderen zu größeren Massen verkittet werden. Bei den Alcyonarien geht mit der Komplikation der Kolonie auch eine solche des Skelettes Hand in Hand. Nicht nur kann ein gemeinsames (Coenosarc-) Skelett von sehr verschiedener Anordnung von dem des Einzelpolypen unterschieden werden, auch dieses selbst zeigt je nach dem Ort (Tentakel, Polypenbasis, obere untere Rinde) verschieden geformte und starke Spicula. Für die einzelne Art sind sie außerdem noch charakteristisch.

Die massigen Skelette der Madreporarien oder Steinkorallen verdanken, auch wenn sie gleich als ganze Lagen auftreten, doch ihre Entstehung besonderen Calcoblasten des Ectoderms, nur liegen diese Bildungszellen hier nicht einzeln, sondern in einer zusammenhängenden Epithellage, so daß die Ausscheidung auch gleich nach außen in Form einer zusammenhängenden Platte erfolgt; auch in dieser können aber noch einzelne konzentrisch geschichtete Kalkkörper nachgewiesen werden, besonders deutlich in der ersten Lage, die das basale Ectoderm als Fußplatte abscheidet. Von dieser erheben sich dann weitere kalkabscheidende Zellager und stülpen sich, den Weichsepten ähnlich, in das Innere, so daß dadurch kalkige Radiärsepten entstehen, im Querschnitt die sogenannten Sternleisten liegen. Die äußeren Teile dieser Leisten, sich y-förmig spaltend, kommen dann zusammen und bilden noch einen weiteren, der äußeren Zylinderform des Tieres entsprechenden Mantel, das Mauerblatt. So folgt das Skelett, obwohl morphologisch außenliegend und in Ectodermfalten erzeugt, doch im ganzen dem Bau des Weichkörpers und zeigt eine ent-

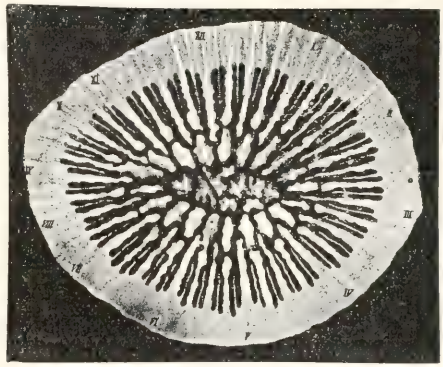


Fig. 24. Schnitt durch das Skelett von Caryophyllia cyathus. Nach v. Koch. Nach außen Theka, nach innen Septen.

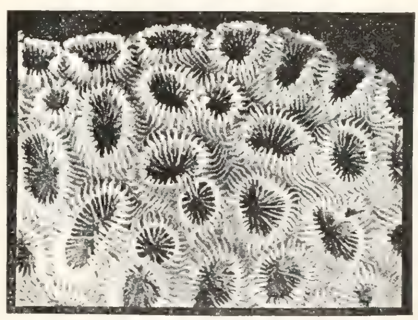


Fig. 25. Favia cavernosa. Nach Klunzinger.

sprechende Septenzahl (zuerst werden 12 Sternleisten entsprechend sechs Septenpaaren gebildet). Nur liegen die Kalksepten meist nicht in den weichen Gastralsepten, sondern wechseln mit diesen ab. Wie letztere (vgl. unten S. 686), so vermehren sich auch die Kalksepten mit dem Alter. Weitere Kompli-

kationen ergeben sich durch nachträgliche Auflagerung und die dadurch ermöglichte sekundäre Verschmelzung der Einzeltiere und ihrer Skelette, überhaupt durch die Koloniebildung und die mit ihr einhergehende, mitunter unvollkommene Teilung. Die Individuengrenze wird dadurch verwischt, oder zeigt sich im Skelett nicht ganz so wie im Weichkörper.

3. Physiologie. Gerade bei Besprechung der Lebensäußerungen der Coelenteraten ist die herkömmliche Scheidung in animale und vegetative wohl angebracht. Erstere, Bewegung, Empfindung usw., sind in der gleichen morphologischen Gruppe naturgemäß sehr verschieden entwickelt, je nachdem es sich um festsitzende oder freilebende Formen, um Polypen oder Medusen handelt. Letztere, die des Stoffwechsels und speziell der Verdauung, verlaufen dagegen überall sehr übereinstimmend. Die Einrichtungen zum Ergreifen der Beute, zur Nahrungsaufnahme sind als animale Betätigungen bei der Bewegung aufzuführen; besondere Einrichtungen zur mechanischen Zerkleinerung der Nahrung innerhalb des Verdauungsapparats gibt es hier überhaupt nicht. Die etwa vorhandenen Hartgebilde erscheinen niemals zu diesem Zweck verwendet. Es verbleibt also nur die eigentliche Verdauung, die direkte chemische Inangriffnahme der Nahrung.

Diese Tätigkeit hat hier ihre Eigenart durch die schon betonte gewebliche und cytologische Mittelstellung der Gruppe: die Zellen auch im Nahrungshohlraum erscheinen zwar in Vielheit und zu spezialisierten Verbänden zusammengerückt, aber dennoch wirkt jede Zelle für sich als Lebenseinheit und ist polyfunktionell wie ein Protozoon. Dadurch erklären sich auch die Widersprüche in den Angaben von intrazellulärer Verdauung einerseits und von extrazellulärer, sekretiver andererseits, sowie die Beobachtung, daß nicht nur Mikroorganismen, dem Zugreifen der einzelnen Zelle entsprechend, als Nahrung dienen können, sondern auch größere Tiere, Krebse und Fische. Es ist durch direkte Beobachtung durchsichtiger Tiere unter dem Mikroskop (bei Hydroidpolypen wie Medusen und bei Siphonophoren) unzweifelhaft nachgewiesen, daß die Entodermzellen mit ihren dem Gastralraum zugekehrten Enden amöboide Bewegungen ausführen und dabei kleine Partikel, auch geformter Nahrung, aufnehmen, die dann innerhalb der Zellen weiter verarbeitet werden, so daß Verdauungsvakuolen und Körner gespeicherten Materials unterschieden werden können. Auch eine gewisse Auswahl, so eine Bevorzugung von Eiweißstoffen gegenüber Kohlehydraten, und von nährenden Substanzen überhaupt, gegenüber unangreifbaren und anorganischen ist festzustellen. Damit wäre aber die Auflösung der großen und zum Teil chitingeschützten Tiere im Magenraum nicht erklärt, um so weniger als das Vorhandensein eines Verdauungssaftes darin absolut ausgeschlossen ist, und sich in ihm die gleiche Reaktion wie im umgebenden Meerwasser zeigt. Die Schwierigkeit löst sich dadurch, daß in solchen Fällen eine Vielheit von Zellen gleichzeitig an der Arbeit ist, daß diese als syncytiale Masse den Nahrungskörper umgeben, in ihn auch eindringen können, und so, wenn schon jede Zelle für sich arbeitet, doch eine verdauende Gesamtfläche gebildet wird. Nur an der Berührungsstelle einer jeden Zelle mit dem Nahrungskörper, aber nicht in den Hohlraum hinein, wird dann ein fermenthaltiges lösendes Sekret abgeschieden; diese verdauende Fläche kann aber, entsprechend den mannigfachen Verzweigungen der amöboiden Zellmassen sehr ausgedehnt sein und dadurch auch den Zerfall größerer Tiere ermöglichen. Erst die aus dem Zerfall hervorgegangenen kleineren Teilchen werden dann amöboid aufgenommen. Dadurch ist auch verständlich, daß die Auflösung nur langsam und lokal fortschreitet; man kann z. B. beobachten, daß ein Fisch nur mit dem Vorderende im Magen einer Meduse steckt, das Hinterende aber frei herausragt und daß dieses dann erst mit der allmählichen Tage dauernden Auflösung des Vorderendes hereingesogen wird. Ob man eine solche Art der Verdauung noch intrazellulär nennen soll oder extrazellulär, ist nur Frage der Wortauslegung; objektiv handelt es sich um eine der Stellung der Tiergruppe entsprechende Mittelstufe.

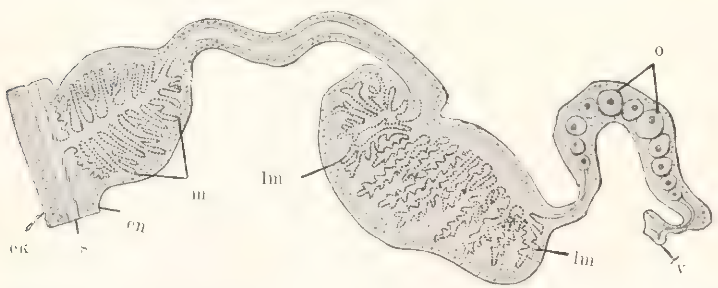


Fig. 26. Querschnitt durch ein Septum einer Actinie. Nach O. u. R. Hertwig. ek Ektoderm, s Stützlamelle, en Entoderm, m Muskel, l Längsmuskel im Querschnitt, o Eier, v Filament.

Solche vereinigt wirkenden, aber dennoch ihre Eigenheit wahrenden Gruppen von Zellen sind bei Hydrozoen im ganzen Gastralraum beobachtet; mehr oder minder lokalisiert erscheinen sie aber bei den Scyphozoen in den Mesenterialfilamenten (siehe oben), die geradezu eine Auswechselstelle solcher Zellen sind. In ihnen sind auch die lösenden Fermente nachzuweisen, darunter am sichersten die für Eiweißstoffe.

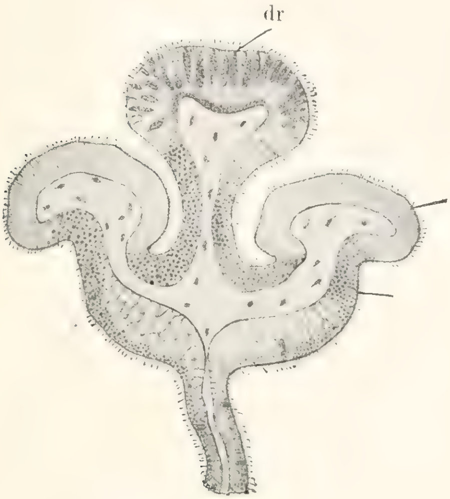


Fig. 27. Querschnitt durch ein Mesenterialfilament. Nach R. Hertwig. Vergrößert. dr drüsige Zellen, f Flimmerstreifen.

Eine Teilung des Gastralraumes nach unterschiedlich arbeitenden Bezirken ist auch sonst angedeutet. Manche Zellterritorien (Schleim- und Drüsenzellen) können mehr der Anfeuchtung und der „Vorverdauung" dienen, andere der eigentlichen Aufnahme; auch bei Hydroidpolypen und bei Hydromedusen können verschiedene Teile des Magenstiels damit betraut sein. Bei Siphonophoren können sich verschiedene Individuen der Kolonie darein teilen, die einen die erwähnte fermentative Tätigkeit vereinigter Zellen besorgen, die anderen die Aufsaugung. Merkwürdigerweise soll diese bei Siphonophoren auch durch Zellen mit Oeffnungen und mit Wimperflamme, also nicht amöben- sondern gewissermaßen infusorienähnlich erfolgen, so daß bei den Coelenteraten beide Typen der Protozoen verwirklicht wären. Bei Scyphomedusen bildet sich ebenfalls ein gewisser Arbeitsunterschied aus zwischen dem in die Glocke herunterhängenden Magenabschnitt und dem der Decke anliegenden, mit Filamenten versehenen Zentralmagen; namentlich bei den Rhizostomeen oder Wurzelmündern, bei denen die große Hauptöffnung des Magens durch Verlötungen in eine Anzahl kleiner Saugmündchen geteilt ist, und somit eine ganz andere Nahrungsaufnahme stattfinden muß als bei Formen mit offenem Mund. Sie nehmen entweder kleinstes Plankton auf, das sich zu ganzen Ballen am inneren Magen anstaut, oder sie können in diesen Saugkrausen tierische Körper schrittweise vorverdauen, um sie dann erst dem inneren Teil des Magens zu übergeben.

Die Trennung des eigentlichen Magens in einen vorverdauenden und einen aufnehmenden Teil ist also etwas verschieden bei den einzelnen Gruppen ausgebildet und nicht immer deutlich. Schärfer dagegen, funktionell wie morphologisch, ist meist eine andere Abtrennung, die eines Kanal- oder Gefäßteiles für die Zirkulation der gelösten Nährstoffe, vom eigentlichen Magen. Schon bei der gewöhnlichen Hydra ist dies durch den bauchigen Vorderteil gegenüber dem Stiel angedeutet. In letzteren gelangen die Nahrungskörper selbst nicht, dagegen sieht man in ihm lebhafte Körnchenströmung. Noch besser erscheint diese Trennung bei den komplizierter gebauten Polypen. In den Kolonien trifft auf den Gastralraum des Einzeltieres der verdauende, auf die gemeinsamen Röhren der zirkulationtreibende Teil des Kanalsystems. In diesem Coenosarc, das noch eine weitere Teilung in tiefere und oberflächliche Röhrennetze zeigen kann, ist ebenfalls eine lebhafte Körnchenströmung wahrzunehmen, durch welche brauchbar gemachte Teilchen überall hingetragen werden können. So ist es verständlich, daß auch Individuen ohne eigene Freßtätigkeit gedeihen können, und damit ist der erste Schritt zum Polymorphismus getan.

Bei den Medusen ist die Arbeitsteilung innerhalb ein und desselben Individuums ausgesprochen dadurch, daß ein radiär und zirkulär verlaufendes Kanalnetz sich schon durch sein viel geringeres Kaliber von dem Zentralmagen abscheidet. Die Kanäle sind meist viel zu eng, um rohe Nahrungskörper durchzulassen. In ihnen zirkulieren durch Wimperbewegung der Einzelzellen, aber auch durch Muskelzusammenziehung der ganzen Glocke unterstützt, die im Magen gewonnenen Nährpartikelchen. Diese Flüssigkeit ist natürlich weder als „Chymus" noch gar als Lymphe zu bezeichnen, ebensowenig wie die Kanäle als ein eigentliches Zirkulationssystem gelten können, sondern es handelt sich nur um Vorstufen dazu.

Der Kanalinhalt besteht zunächst aus solchen Stoffen, die am verdauenden Ort nicht gebraucht und zu einem anderen Verbrauchsort hingeleitet werden, z. B. zur Gonade. Hier werden sie aber auch nicht einfach aus dem Hohlraum von den Verbrauchern, z. B. den heranwachsenden Eiern,

aufgenommen; dies geschieht stets durch Vermittelung von aktiven Entodermzellen. Das gleiche gilt für einen weiteren Bestandteil des Kanalinhalts, die Exkretstoffe. Die groben, aus den Nahrungskörpern selbst zurückbleibenden unbrauchbaren Bestandteile, z. B. Chitingerüste, werden zwar gleich durch den Mund ausgestoßen; aber die aus dem Stoffwechsel sich ergebenden Endprodukte nehmen ihren Weg erst durch die Zellen des Entoderms.

Auch hierbei kann noch eine genauere Lokalisation stattfinden. Bei manchen Medusen sind an der erweiterten Ursprungsstelle des Tentakels, dem sogenannten Bulbus, solche Stellen zu sehen, wo die Entodermzellen eine vom übrigen Epithel abweichende Beschaffenheit annehmen und mit Körnchen und auch mit kristallinischen Konkrementen erfüllt sein können. Hier befindet sich dann auch eine Oeffnung nach der Subumbrella zu, der Exkretionsporus, der schon äußerlich durch einen Höcker bezeichnet wird. Der Austritt der Körnchen ist am lebenden Objekt zu beobachten. In anderen Fällen sind wohl Poren vorhanden, aber nicht äußerlich hervortretend, sondern gleich nach der Funktion wieder geschlossen. In wieder anderen Fällen sind bestimmte Entodermbezirke durch ihre histologische Beschaffenheit als exkretorisch in Anspruch zu nehmen; die Produkte gelangen aber nicht an der umschriebenen Stelle nach außen, sondern, weil keine Poren existieren, durch das Kanalsystem zum Mund. Auch bei Siphonophoren sind solche „drüsige“ Bezirke, manchmal nur in bestimmten Individuen, nachgewiesen.

Außer der Ausscheidung kann auch eine Exkretspeicherung vorkommen, indem die Konkremente in den Zellen bleiben und sich anhäufen. Dies geschieht aber nicht bei schwimmenden, sondern nur bei festsitzenden und besonders koloniebildenden Formen. Vielleicht ist damit durch Funktionswechsel von Exkretausscheidung aus die erste Möglichkeit zur Skelettbildung gegeben.

Die verschiedenen Arten der Bewegung, amöboide, Wimper- und Muskelbewegung, kommen alle bei Coelenteraten vor, nicht nur an ihren einzelnen Zellen, sondern auch zur Lokomotion des ganzen Körpers gebraucht; die beiden ersten aber nur unter besonderen Bedingungen oder in Jugendstadien. Mit amöboiden Fortsätzen kriechen z. B. Dauerkörper, die bei verschiedenen Gruppen der Hydro- und Scyphozoen beobachtet sind, aus ihrer Hülle aus und auf der Unterlage fort. Ebenso unterstützen solche Gruppen amöboider Zellen das Fortgleiten auf der Fußscheibe, das bei vielen Einzelpolypen als Unterbrechung der festsitzenden Lebensweise beobachtet wird. Die amöboiden Fortsätze dienen dann nicht nur zum Weitergleiten, sondern auch zum Wiederfestheften. Die Wimperbewegung zur Forthilfe für den ganzen Körper kommt bei den echten Coelenteraten (Cnidariern) nur im Larvenzustand vor (im Gegensatz zu den Ctenophoren, wo gerade die besondere Ausbildung der Bewimperung auch für die erwachsenen ausschlaggebend ist). Die Ectodermzellen der Larven sind alsdann gleichmäßig bewimpert. Die Fortbewegung geschieht schraubenförmig; nur bei Aktinienlarven sind Bevorzugung einzelner Streifen durch besondere starke Cilien beobachtet, und bei manchen auch ein Schopf von solchen am Scheitel.

Für alle erwachsenen Coelenteratenformen kommt fast ausschließlich die Muskelbewegung in Betracht. Bei festsitzenden spricht sie sich am deutlichsten in den Fangfäden aus, ist aber auch in Zusammenziehung des schlauchförmigen Körpers selbst zu erkennen, trotzdem alle diese Bewegungen nicht schnell und ruckweise, sondern langsam von Ort zu Ort nach Art der glatten Muskulatur erfolgen. Es handelt sich, wie oben beschrieben, um verschieden angeordnete Fasersysteme, longitudinale und zirkuläre, die auch von getrennten Nervengeflechten beeinflußt werden. Durch die Wirkung der Zirkulärfasern werden die Tentakeln gedehnt, durch die Kontraktion der Längsfasern verkürzt. Es liegen die Längsfasern auch nicht in allen Radien gleichmäßig verteilt. Ein besonders starker Strang z. B. liegt bei vielen Anthozoen auf der inneren, dem Mund zugekehrten Seite. Dadurch und durch die ungleiche Wirkung verschiedener Fasern ergeben sich auch ungleiche krausenartige Verkürzungen der Tentakel, Einrollungen, Spiralen und Krümmungen in verschiedenen Ebenen. Am Körperschlauch sind die Bewegungen einfacher; in erster Linie sind es Zusammenziehungen in der Längsachse, die bis zu einer Fältelung des ganzen Schlauchs führen können; in zweiter Linie sind es Ringmuskelbewegungen, die bei manchen Hydrozoen in regelmäßiger Weise vom Fuß bis zum Mundende als Einschnürungswellen verlaufen wie eine Pulsation. Ausnahmsweise können auch die Kontraktionen des ganzen Schlauches zur Ortsbewegung verwendet werden, so bei der Hydra, die sich mit den Tentakeln festheftet, dann die Fußscheibe nachzieht und ebenfalls aufsetzt, dann wieder losläßt und weitergreift; so bewegt sie sich durch eine Art „Spannen“ fort, wie die Egel oder manche Raupen oder auch durch „Capriolen“, weil hierzu noch Drehungen des Körpers um die Achse kommen.

Bei den Medusen entsprechen die Bewegungen des herunterhängenden Magens denen des Polypenschlauchs und dienen hier zum

Ergreifen der Nahrung; speziell durch ungleichseitige Verkürzung der Längsmuskulatur kann ein Zugreifen nach der betreffenden Seite bewerkstelligt werden (siehe unten). Die Ringmuskeln in ihm mit ihren Einschnürungswellen dienen zur Fortbewegung der Nahrungssäfte, besonders zum Eintreiben in die engeren Kanäle und in anderer Richtung zum Ausstoßen der unbrauchbaren Nährkörperreste. Die Tentakelbewegungen der Medusen erfüllen die gleichen Aufgaben wie bei den Polypen im Dienst der Nahrungsergreifung und der Abwehr, nur noch in mannigfaltigerer Weise, auch durch Arbeitsteilung zwischen Mundtentakeln, die sich direkt vor dem Eingang in das Manubrium befinden, und in Randtentakeln. Diese letzteren können in einzelnen Fällen, z. B. bei Narcomedusen, wo sie eine starre Achse haben und mit ganz ungleichseitiger Muskulatur ausgestattet sind, auch zur Unterstützung des Schwebens dienen und des Schwimmens als hebelartig gehobene und gesenkte Ruder. Ganz ausnahmsweise werden die Tentakel der Medusen auch zum Kriechen oder besser Stelzen auf der Unterlage benutzt, bei solchen Formen, die die planktonische Lebensweise mit der benthonischen vertauscht haben.

Die typische Ortsbewegung der Medusen ist jedoch das Schwimmen durch Zusammenziehung der Glocke. Durch die einer quergestreiften Muskulatur zukommende Präzision und Schnelligkeit unterscheiden sich diese Bewegungen von denen der Polypen; eine besondere Eigenheit, die beim Nervensystem zu erörtern ist, liegt in ihrer, dem Herzschlag gleichenden rhythmischen Folge. Durch diese Kontraktionen der Ringmuskulatur in der Subumbrella wird deren Hohlraum verengert, das Wasser ausgestoßen, und dadurch das ganze Tier in der entgegengesetzten Richtung durch Rückstoß fortgetrieben. Unterstützt wird diese Bewegung durch das gleichzeitige Nachinnenschlagen des Velums bei den Hydromedusen; so wird die Schirmöffnung verengert und der Stoß des ausgespritzten Wassers energischer. Bei den Scyphomedusen geschieht diese Verengerung durch Einkrümmung der Randlappen, jedoch weniger energisch und oft nicht in allen Radien gleichzeitig, so daß schon hierdurch eine schiefe und wechselnde Richtung erzielt wird. Die Gegenwirkung des Stoßes erfolgt nicht durch antagonistische Muskeln, sondern durch die Elastizität des Schirmes; die Kontraktion ist also plötzlich, die Abflachung allmählich.

Die Meduse erscheint trotz des Gallertgewebes etwas schwerer als Wasser. Die natürliche Schwerkraftslage ist meist mit dem Magenstiel nach unten. Die Schwimmstöße führen daher nach aufwärts der Schwerkraft entgegen; bei ihrem Aufhören erfolgt ein passives Sinken. Da der spezifische Gewichtsunterschied gegenüber dem Wasser niemals groß ist, so kann ein Einstellen in anderer Richtung durch ungleiche Muskelarbeit in verschiedenen Radien leicht erfolgen; auch ein Schwimmen nach abwärts ist möglich und bei manchen auch ein schnelles Sinken mit nach oben gekehrtem Magenstiel.

Die Physiologie des Nervensystems der Coelenteraten hat verschiedenerlei Aufgaben: a) das Vorhandensein eines solchen aus der Reaktionsweise nachzuweisen, da der bloß anatomische Nachweis, die gewebliche Analogie der Elemente vielfach nicht genügt; b) aus gleichen Gründen den Verlauf durch experimentelle Methoden sicherzustellen und c) Besonderheiten aufzuklären, die sich aus der niedrigen Organisationsstufe der Coelenteraten einerseits und aus Analogien mit Vorgängen bei höheren Tieren andererseits ergeben (z. B. rhythmische Pulsation). Dadurch können die Coelenteraten wesentlich zum Verständnis der nervösen Leitungsvorgänge auch bei höchsten Organismen beitragen; Unstimmigkeiten haben sich nur dadurch ergeben, daß man die bei den letzteren gewonnenen Begriffe ohne weiteres auf die Coelenteraten übertragen wollte und z. B. die Frage erörterte, ob sie ein „Zentralnervensystem" besitzen oder nicht. Was ein solches bedingt, die lokale Zusammendrängung der Elemente, die Einschaltung besonderer Zellen zwischen die der Reizaufnahme und die der Weiterleitung, alles was sonst unter „Bahnung" und „Hemmung" verstanden wird, erscheint hier erst in den Anfängen, und auch durch die eigene Radiärarchitektur des Coelenteratenkörpers beeinflußt, so daß hier eine ringförmige Konzentration (vgl. Fig. 19) und, wenn überhaupt, gleich mehrere „Zentren" auftreten, und schon dadurch die Reaktionsweise anders sein muß als bei Tieren mit bilateralem Bau, Vorder- und Hinterende und mit „Kopf".

Das Vorhandensein eines den ganzen Körper beeinflussenden Nervensystems ergibt sich schon bei Polypen durch ihre Reizreaktionen a) durch die Fähigkeit, sich z. B. auf mechanische Erschütterung ziemlich plötzlich zusammenzuziehen, b) durch das geordnete Nacheinander- und Ineinandergreifen verschiedener Reaktionen, wodurch z. B. bei bestimmten chemischen Reizen, die Tentakel die Nahrung ergreifen und in den Mund schieben, oder wodurch bei manchen mechanischen Reizen die Tentakel ungeeignetes Material von der Mundscheibe entfernen. Endlich ergibt es sich c) dadurch, daß der Ablauf der Reaktion verschieden ist je nach den inneren Zuständen des Tieres, z. B. nach Hunger oder Sättigung.

Die Anordnung der Nervenelemente zu einem diffusen Netz ergibt sich ebenfalls aus der Reizbeantwortung, aus der langsamen

Uebertragung von Tentakel zu Tentakel und zum Körper, aus der unkoordinierten Tentakelbewegung. Ein abgeschnittener Fangfaden, ein ausgeschnittenes Körperstück reagiert ebenso wie am Körper selbst. Bei der netzigen Ausbreitung der Nerven ist die Wirkung räumlich der Stärke des Reizes proportional: schwächere Reize verklingen am Ort, gehen z. B. nicht vom Fangarm in den Körper oder zur nächsten Tentakel; erst bei stärkerem Reiz erfolgt eine Zusammenziehung des ganzen Körpers.

Bei den Medusen verhalten sich Tentakel und Magenstiel wie die Polypen selbst; sie reagieren auf mannigfaltige und adäquate Reize, aber langsamer wie die Glocke (siehe unten), entsprechend der Reizstärke und mehr mit „tonischen" Zusammenziehungen. Wenn der Magenstiel sich nach einer gereizten Stelle des Schirmrandes hinbiegt, also den Reiz „lokalisiert", so ist dafür keine „zentrale" Beeinflussung notwendig, sondern der einfache Verlauf der Netzbahn erklärt so gut wie beim Polypen dieses Verhalten. Wird diese kürzeste Leitung zwischen Schirmrand und Magenstiel zerstört, so tritt trotzdem noch die entsprechende Wirkung, das „zweckmäßige" Zugreifen, ein; damit ist der netz- oder plexusartige Verlauf der Nervenbahnen erwiesen.

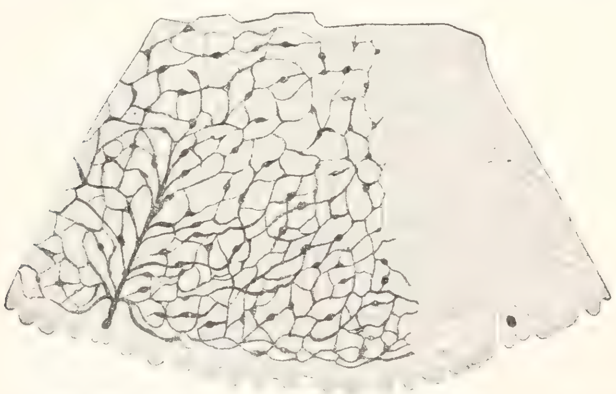


Fig. 28. Etwas schematisiertes Flächenbild von einem Teil der Subumbrella von Rhizostoma. Rk Randkörper, M Muskelfeld, Mf muskelfreie Felder. Aus Bethe.

Die Glocke der Medusen verhält sich anders: sie antwortet erst auf Reize von bestimmter Stärke, dann aber mit maximaler Intensität, und nicht mit langsamer Kontraktion, sondern mit rhythmischen Einzelzuckungen. Hierin spricht sich eine gewisse „zentrale" Beeinflussung aus, doch ist für die Leitung auch hier eine diffuse netzförmige Ausbreitung (keine spezielle Bahnung) auf das sicherste durch Experimente nachgewiesen: jedes kleinste Stück ist reflexfähig; nur bei vollkommener Trennung kann die Leitung zwischen Schirmteilen aufgehoben werden. Die Gallerte ist leitungsunfähig; sie kann durchschnitten werden, ohne daß die Reizleitung unterbrochen wird. Umgekehrt hört trotz erhaltener Gallerte bei Durchtrennung des plexushaltigen Epithels die Leitung auf. Die Leitung geschieht nicht durch Muskelfasern, sondern durch ein spezifisches Nervengewebe; dies ist bei solchen Scyphomedusen nachzuweisen, wo nicht wie sonst Muskel- und Nervengewebe innig durchflochten sind, sondern besondere muskelfreie Felder vorkommen. Ueber solche Felder (bei großen Exemplaren 1 bis 2 cm breit) pflanzt sich der Reiz fort durch die Anteile des Nervennetzes. Umgekehrt kann man ein einzelnes Muskelbündel durch vorsichtiges Reizen einer Muskelfaser zur Kontraktion bringen, ohne daß der Reiz weitergreift, sobald man nur jede Mitreizung von nervösen Elementen sorgfältig vermeidet.

Als Zeugnis einer gewissen Zentralisation im Nervensystem der Medusen hat von jeher die rhythmische Pulsation gedient, schon wegen der Spontanität der Erscheinung und wegen der Gleichzeitigkeit der Zusammenziehungen in allen Teilen des Schirms. Auch glaubte man in Uebereinstimmung mit den anatomischen Befunden diese Zentren durch das Experiment örtlich festlegen zu können und zwar bei Hydromedusen im Randring, bei Scyphomedusen in den Randkörpern. Hydromedusen, denen der Schirmrand, Scyphomedusen, denen sämtliche Randkörper ausgeschnitten sind, stellen nämlich zunächst die Pulsationen ein, auf Reiz erfolgt jeweils nur eine einzelne Kontraktion; ist aber ein Randkörper stehen geblieben, so genügt er, um die rhythmische Pulsation aufrecht zu erhalten; bei Beeinflussung mehrerer Randkörper beherrscht aber der, der den schnellsten Rhythmus auslöst, die Pulsation aller anderen Radien sowie der ganzen Meduse. Doch ist all diese „Zentralisation" nur relativ und nicht wie bei einem Zentralnervensystem höherer Tiere aufzufassen; die gleichzeitigen Bewegungen verschiedener Radien kommen schon in natürlichem Zustand leicht aus dem Takt, noch mehr bei künstlichen Eingriffen. Ferner kann auch an schirmrandlosen Hydro- und randkörperlosen Scyphomedusen eine regelmäßige Pulsation doch wieder eintreten, sobald nur die Reize stark genug sind. Diese neuen „Zentren" können dann

an einem beliebigen Punkt der Subumbrella liegen. Die scheinbare Spontanität der Kontraktionen am unverletzten Tier hängt nur mit der stärkeren Reizbarkeit gewisser Teile des Schirmrandes zusammen; dessen Elemente sind also dabei als Sinnesorgane, die Reize zuleiten, nicht als Zentren aufzufassen. Für die Rhythmik selbst werden dann besondere Erklärungen versucht. Nach der einen ist der Reiz andauernd, wird aber durch eine zentrale Beeinflussung („Refraktärstadium") nur in rhythmischen Pausen zu Entladungen umgesetzt; nach der anderen liegt die Ursache des Rhythmus in der jeweils nach Kontraktion eintretenden Erschöpfung der Muskeln; nach der dritten ist der Reiz selbst nicht andauernd, sondern rhythmisch aussetzend (die Schirmbewegung könnte dazu mechanisch selbst wieder den Anstoß jeweils geben, oder es soll ein chemischer Reiz, eine Ausfällung von Natriumoxalat in den Randkörpern, dazu stattfinden). Eine vierte Ansicht vereinigt die Theorie von der peripheren und von der zentralen Entstehung des Rhythmus. Die Experimente haben keine völlige Klärung ergeben und sind fortzuführen, schon wegen der unleugbar vorhandenen, sogar bis in physiologische Einzelheiten gehenden Analogie mit der Herzpulsation.

Der oben gebrauchte Ausdruck rhythmische „Entladungen" könnte für Medusen nicht nur eine allgemeine, sondern auch eine spezielle Bedeutung haben; es hat sich nämlich beim Nachweis von Aktionsströmen ihrer Muskeln vermittels des Saitengalvanometers ergeben, daß die betreffenden Tiere (eine Süßwassermeduse, Limnocodium wurde hierfür gebraucht) „Schläge" in eindeutiger Richtung abgeben. Sonach wären die Medusen so gut wie manche Fische Erzeuger von Elektrizität, wenn auch nur in geringem Maße, und ihr Schlag könnte als Angriff wie zu ihrer Verteidigung bedeutsam sein. Daß eine Anzahl Medusen Erzeuger von Lichtenergie sind und selbst leuchten (nicht durch aufsitzende Mikroorganismen) ist sicher nachgewiesen; das Leuchten kann auf bestimmte Teile (Kanäle, Gonaden) beschränkt sein und zeitweilig aussetzen, schwächer und stärker werden auf bestimmte Reize. Ob es sich um ein von Zellen abgeschiedenes Sekret handelt oder ob bestimmte Zellgruppen selbst phosphoreszieren, ist strittig. Auch bei festsitzenden Formen, bei manchen Hydroidpolypen und besonders bei einigen Anthozoen kommt ein Leuchten vor.

Die Sinnesphysiologie der Coelenteraten befindet sich noch in den ersten Anfängen und ist teilweise über allgemeinbiologische Feststellungen nicht hinausgekommen. Wohl sind Reizreaktionen verschiedenster Art festgestellt, die zum Teil auch bestimmte Bezirke bevorzugen und manchmal nach ihrer Qualität (chemische und Berührungsreize) trennbar sind; aber an bestimmte „Organe" geknüpfte spezifische Sinnesenergien sind bei der niedrigen Stellung der Gruppe und bei der noch allgemeinen Empfindlichkeit der Gewebe für Reize schwer nachweisbar. Immerhin zeigen sich schon bei Polypen Anfänge einer lokalen Trennung. Der ganze Körper ist für mechanische Reize, auch kleinste Erschütterungen, sowie Berührungen, empfindlich, aber nur die Tentakel für chemische. Auch innerhalb der Tentakel findet eine Lokalisation statt. Es reagieren Stellen an ihnen und an der Mundscheibe z. B. nicht auf Berührungsreize, auf ein Klümpchen Papier, wohl aber auf ein gleichgroßes Stück Fleisch. Verschiedene Geflechte der Nerven sind dafür verantwortlich zu machen und in deren Zusammenwirken (siehe oben) kann ein gewisser Beweis für zentrale Verknüpfung in ihren ersten Anfängen gesehen werden, gerade beim Ergreifen der Nahrung. Eine Fernwirkung auf diese chemischen Sinneswerkzeuge ist nicht nachzuweisen; also wäre eher von Geschmacks- als von Geruchssinn zu sprechen. Manchmal sind auch Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zwischen verschiedenen Tentakelkränzen an einem und demselben Polypenköpfchen festzustellen. Noch mehr sind solche Unterscheidungen bei Medusen ausgeprägt, die überhaupt gegen jede chemische Aenderung des umgebenden Seewassers sehr empfindlich sind, schon durch die Körperbewegung selbst. Man kann hier eine gewöhnliche motorische Reaktion von einer futternehmenden, besonders in der Kontraktionsweise der Tentakeln und des Magenstiels, unterscheiden; für die Empfindlichkeit der Körperstellen nach chemischen wie Berührungsreizen läßt sich bei Hydromedusen folgende aufsteigende Stufenreihe aufstellen: Exumbrella, Velum, Subumbrella, Schirmrand, Magenstiel, Mundrand, Tentakel. Bei Scyphomedusen ist die Umgebung der Randkörper am empfindlichsten. Für die Randkörper selbst mit ihren Konkrementen den experimentellen Nachweis zu bringen, daß sie wirklich Gleichgewichtsorgane sind, hat große Schwierigkeiten. Wenn man sie bei Scyphomedusen ausschneidet, so werden damit noch andere unmittelbar ihnen anliegende Teile entfernt oder verletzt; die dann folgenden Unregelmäßigkeiten sind also nicht rein auf ihr Fehlen, sondern auch auf Störung der nervösen Beeinflussung zurückzuführen (siehe oben). Ein Ausschneiden des Kalkkonkrements allein ist bis jetzt nicht einwandfrei ausgeführt; auch die Regenerationsfähigkeit stört hier den Experimentverlauf. Bei den Hydromedusen kann der Gleichgewichtssinn

schon deswegen nicht ausschließlich in solchen Kolben oder Cysten liegen, weil es eine ganze Anzahl von Familien gibt, die solcher entbehren und dennoch ebensogut schwimmen und im Gleichgewicht bleiben. Anstechen oder Ausschneiden solcher Organe bei einer Trachomeduse hat das normale und spontane Schwimmen auch so lange nicht verhindert, als noch das Velum unversehrt ist. Es könnte danach die Erhaltung des Gleichgewichts durch das „Muskelgefühl" mitbedingt sein; auch ungleichseitige Erhaltung der Statocysten ruft keine Unregelmäßigkeiten der Bewegung hervor; doch sind solche Experimente noch genauer durchzuführen.

Die Reaktion auf Lichtreize, hell und dunkel, Wechsel davon und somit auch auf Bewegungen, die Licht und Schatten wechselnd hervorrufen, ist eine allgemeine Eigenschaft schon der Polypen. Auch bei den Medusen erscheint sie darum nicht an bestimmte Randkörper gebunden; nach Zerstörung solcher bleibt die Meduse doch noch lichtempfindlich, allerdings in geringerem Grade, namentlich sind die Reaktionen danach nicht mehr so präzis, sondern viel variabler. Ob die komplizierter gebauten Organe mancher Medusen mit „Linse" und Pigmentbecher einer höheren Stufe als der bloßen Lichtwahrnehmung, einem „Sehen" dienen, dafür fehlen bis jetzt experimentelle Beweise vollständig. Die Lichtwirkung ist bei den Medusen auch insofern bedeutsam, als sie ihre Bewegungen meist in eine bestimmte Richtung bringt, vom Licht ab oder auf dasselbe zu. Ob es sich dabei um bloße „Tropismen" handelt, ist eine nicht hier, sondern von der allgemeinen Physiologie zu erörternde Frage (siehe den Artikel „Reizerscheinungen der Pflanzen", Tropismen). Jedenfalls können diese Bewegungen nicht nur nach den einzelnen Arten, sondern bei derselben Art und demselben Individuum verschieden und oft sogar ganz entgegengesetzt sein. Verstärkung des Lichtes wirkt z. B. auf ruhende Medusen als motorischer Reiz, auf schwimmende als ein Einhalt der Bewegung. Das Verhältnis zum Tageslicht, der gewöhnliche Aufenthaltsort, ob in Helle oder Dämmerung, spielt dabei eine Rolle.

Wie bei allen Reaktionen kommt auch hier der innere Zustand in Betracht, in dem sich die Tiere befinden; frühere Einwirkungen machen sich geltend, so daß es sich nicht mehr um einfache „Reflexmaschinen" handeln kann. Das zeigt sich am besten bei den Futterreaktionen, indem diese bei hungernden und gesättigten Tieren ganz verschieden ablaufen. Bei hungernden Hydren z. B. genügt dazu ein mechanischer Reiz. Im normalen Zustand aber müssen zur gleichen Reaktion mechanischer und chemischer Reiz zusammenkommen. Gesättigte Aktinien reagieren auf vorher lebhaft beantwortete Reize schwach oder gar nicht mehr (wenn eine Aktinie z. B. 10 bis 12 Fleischstückchen verschluckt hat, so verweigern die äußeren Tentakel das Futter, die inneren nehmen es noch; dann verweigern es auch die inneren; der Mund nimmt es noch auf, durch Bewegung der Wimpern. Letztere sind also weniger vom allgemeinen Zustand des Tieres abhängig, wie die Muskeln. Das Aufhören der Tentakelreaktion ist nicht eine einfache mechanische „Ermüdung", denn wenn man einseitig füttert, so verweigern nachher auch die gar nicht beanspruchten Tentakeln der anderen Seite ihr Zugreifen). Auch das Alter und der Entwickelungszustand verändern die Reaktionsweise. Eine Hydromeduse antwortet z. B. auf gewisse Reize anders, je nachdem sie unreife oder zum Platzen reife oder bereits entleerte Gonaden trägt. Solche Fälle von „Stimmungen", die sich noch weiter vermehren ließen, haben ihre besondere Bedeutung als Beispiele einfachster zentraler Beeinflussung und Nachwirkung, und darum dürfen die Coelenteraten bei Erörterungen über die psychischen Vorgänge der höheren Organismen nicht außer Betracht bleiben.

4. Entwickelung. In ihrer geschlechtlichen Fortpflanzung und Entwickelung erweisen sich die Coelenteraten als echte Metazoen. Ihre Urgenitalzellen sind indifferente Elemente, die keine der geweblichen Differenzierungen mitgemacht haben, sozusagen vom Ei ab und der Furchung her übrig geblieben sind. Sie gehören darum auch keinem der beiden Blätter an, sondern liegen je nach den Bedingungen der Ernährung und des Freiwerdens bald zwischen oder unter den Zellen des Ecto- bald zwischen denen des Entoderms, von beiden Lagern in der weiteren Ausbildung durch eine gallertige mehr oder minder entwickelte Lamelle getrennt (Fig. 29, vgl. auch Fig. 22). Auch im Verlauf der Reifung kann ihre Lage noch Aenderungen erfahren. Bei den Hydrozoen gelangen dann die Geschlechtsprodukte durch das Ectoderm, bei den Scyphozoen (sowohl Scyphomedusen wie Anthozoen) durch das Entoderm nach außen. Die Geschlechter sind durchweg getrennt, bei Kolonien auf verschiedene Individuen am Stock, mitunter sogar auf verschiedene Stockregionen oder Stöcke verteilt. Zwitterbildung ist Ausnahme; die wenigen bei Medusen beschriebenen Fälle dieser Art sind nicht genügend geklärt. Der Reifungsprozeß, die Teilung der Oogonien und Spermatogonien, die Richtungskörperbildung und die Befruchtung selbst zeigen dieselben zellulären Erscheinungen wie sonst im Tierreich (immer wieder auftauchende Behauptungen von Ausnahmsfällen hier, von amitotischen Tei-

lungen, vom völligen Verschwinden des Kerns und seinem Wiederentstehen bei der Furchung haben sich stets als unbegründet erwiesen).

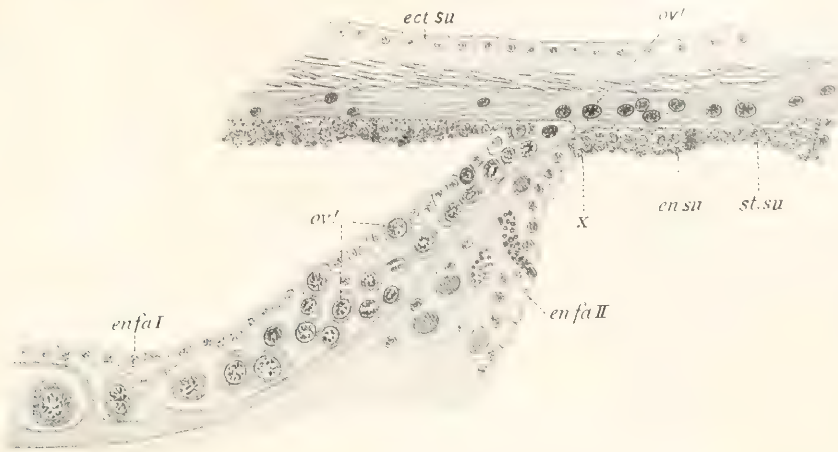


Fig. 29. Urgenitalzellen aus der Gonadenfalte einer Scyphomeduse. Nach Maas. ect su Ectoderm der Subumbrella, en su Entoderm der Subumbrella, enfa I u. II Entoderm der Gonadenfalte, in die die Ureier (ov!) aus der Gallerte hineingehen.

Wesentliche biologische Verschiedenheiten bestehen bei den einzelnen Gruppen für den Ort der Befruchtung und des Heranwachsens zur Flimmerlarve. Bei den Hydromedusen geschieht als typischer Fall die Entleerung der Geschlechtsprodukte ins freie Wasser; dort erfolgt die Befruchtung, Furchung und die Differenzierung in die zwei Keim- oder Körperschichten. Bei den am Stock verbleibenden, von Medusen ableitbaren Geschlechtsträgern (Gonophoren, siehe oben) können die ersten Entwickelungsvorgänge in den Körper des Muttertieres verlegt sein; bei den Kolonien ohne besonders ausgebildete Geschlechtstiere, sowie bei den Anthozoen ist dies die Regel: erst die bereits aus zwei Körperschichten, aus einem Flimmerzellen-Ectoderm und einem kompakten Entoderm, bestehende Larve, die „Planula" verläßt das Muttertier und liefert so die planktonische Ausbreitungsmöglichkeit für diese festsitzenden Formen. So zeigen auch die an die Anthozoen anschließenden Scyphomedusen, trotzdem sie selbst wieder freischwimmende Formen sind, dieses Verbleiben der ersten Entwickelungsstadien im Mutterkörper, im Gegensatz zu den Hydromedusen.

Die Planula ist die für die Coelenteraten typische Larvenform. Die vorhergehende Bildung ihres Entoderms aus den zunächst gleichwertig erscheinenden Furchungszellen geschieht auf sehr verschiedene Weise, oft innerhalb der gleichen Gruppe abweichend und durch die biologischen Umstände beeinflußt; durch Einwanderung von einem Pol aus (meist bei von allem Anfang an freischwimmenden Keimen), durch Einwanderung von allen Seiten, scheinbare Delamination (meist bei im Körper der Mutter ruhenden Keimen), seltener durch wirkliche Einstülpung „Gastrulation". In der kompakten Entodermmasse der Planula bildet sich der innere Hohlraum erst nachträglich, meist erst sogar nach dem Ansetzen, durch eine Arbeitsteilung zwischen den

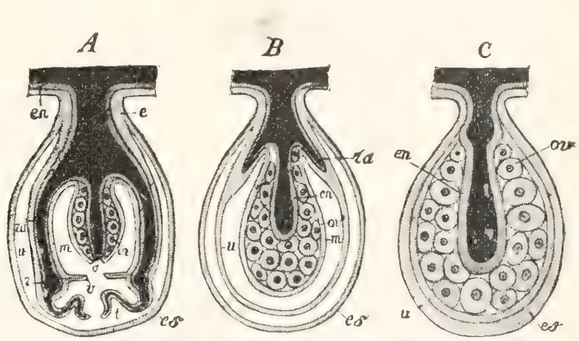


Fig. 30. A, B, C, drei verschiedene Typen von Gonophoren von Hydrozoen. e Ectoderm, en Entoderm, es äußere ectodermale Hülle der Gonophoren, u Umbrella oder Schirm, ra Radialkanal, r Ringkanal, t Tentakel, o Mund, ov Gonade (Ovarium), v Velum. Aus Lang, Vergleichende Anatomie.

Entodermzellen: die einen peripheren verbleiben als aktive amöboide nahrungaufnehmende Zellen, die anderen mehr zentralen degenerieren und werden passiv samt Dotterplasma zu Nährmaterial. Die Coelenteraten sind also wohl im erwachsenen Zustand ,,Gasträaden", aber ihr Hohlraum entsteht typischerweise nicht auf dem einfachen Weg

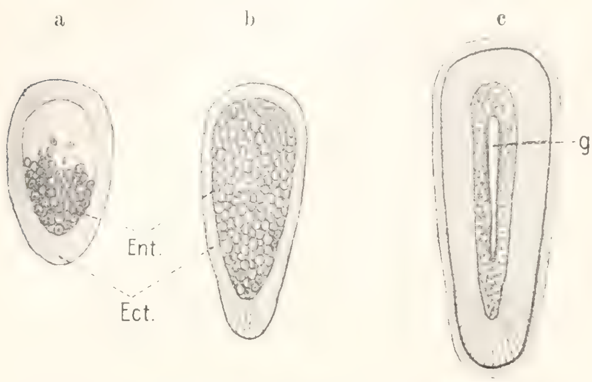


Fig. 31. Planulae (3 Stadien). Nach Merejkowsky. ect Ectoderm, ent Entoderm, g zukünftiger Magenhohlraum.

der ,,Gastrulation", sondern erst nach verschiedenartigen Ausfüllungs- und Zerfallsprozessen.

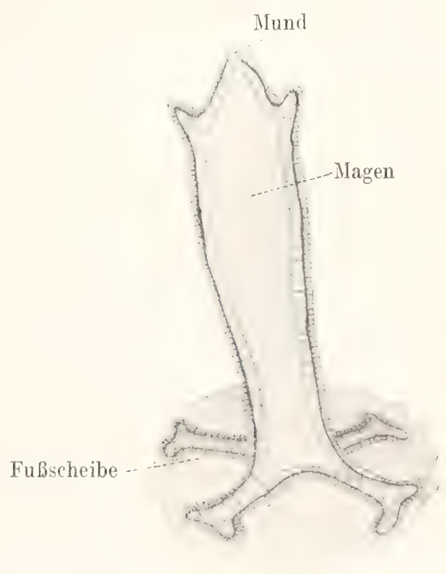


Fig. 32. Gerade angesetzter Hydroid. Nach Merejkowsky, Delage. Verändert.

Typisch ist ferner für die Coelenteraten, daß nach dem Festsetzen der Planula eine Periode ungeschlechtlicher Vermehrung durch Sprossung einsetzt, also ein regelmäßiges Abwechseln beider Fortpflanzungsarten besteht, ,,Generationswechsel". Dieser ist am deutlichsten sichtbar, wenn die oben erörterte geschlechtliche Fortpflanzung an bestimmte Sorten von Individuen gebunden ist (Hydromedusen), aber auch bei den Anthozoen unverkennbar.

In Fällen, wo gar keine Sprossung vorhanden ist, sondern sich die Planula direkt zur schwimmenden Geschlechtsmeduse umbildet, kann angenommen werden, daß dies eine sekundäre Verkürzung bedeutet, eben weil die hier sonst für Coelenteraten typische festsitzende Lebensweise aufgegeben ist. Die schwebenden Larvenformen können aber in ihrem Habitus noch Anklänge an das Polypenstadium zeigen. Umgekehrt findet ein völliges Aufgeben der geschlechtlichen Fortpflanzung zugunsten der Sprossung bei diesen Pflanzentieren niemals statt, höchstens eine zeitweilige Unterdrückung. Gerade bei der Süßwasserhydra ist der Generationswechsel nicht so festgelegt, daß er nicht durch biologische Umstände nach der einen oder anderen Seite zu beeinflussen wäre.

Auch die geschlechtliche Entwickelung hat bei Hydra ihre Besonderheiten. Am Körper des Muttertieres selbst und in einer von der Keimzelle ausgeschiedenen Hülle vollziehen sich die ersten Entwickelungsvorgänge, Furchung und Bildung der zwei Körperschichten. Der so entstandene Keim wird nicht zur aktiv schwimmenden Planula, sondern nach Loslösung von der Mutter passiv umhergetrieben (Dauerkörper) und erst nach Platzen der Eigenhülle kriecht er zum Ansetzen heraus, bildet Mundöffnung und Tentakel, streckt sich und bekommt seinen geräumigen inneren Hohlraum.

Die Keime der Hydromedusen zeigen beim Ansetzen ähnliche Vorgänge, Neubildung von Mund und Magen, frühe Anlage der Tentakel in bestimmter Reihenfolge; doch geht dem Ansatzstadium hier eine schwimmende, heteropol etwas differenzierte Planula voraus, bei der der stumpfere Vorderpol zum Ansetzen dient durch amöboide Fortsätze der Ectodermzellen, der spitzere Hinterpol mit zahlreichen Nesselzellen zur Mundregion und Ursprungsstätte der Tentakel wird (Fig. 32). Sonst ist der Keim von allen Richtungen her gleichwertig, teilbar, so daß die isolierten Stücke resp. Furchungszellen oder Haufen von solchen aus beliebigen Regionen wieder eine, nur kleinere ansatzfähige Planula bilden können, die zum richtigen Schlauchpolypen wird. Es entspricht diese Labilität des Keims dem daraus hervorgehenden indifferenten System des Polypen, der sprossungsfähig ist und keine ausgesprochene Individualität zeigt. Anders

bei Trachomedusen, wo ja die Planula ihre freischwimmende Lebensweise nicht aufgibt und selbst ohne eingeschobene Sprossung zur Meduse wird. Hier ist die Individualität vom Ei ab ausgesprochen und der Keim selbst von früh auf regionär differenziert, so daß Entnahmen nicht gleichgültig sind, sondern Defekte oder ein Zugrundegehen zur Folge haben.

Einige Trachomedusen haben eigentümlicherweise eine benthonische Lebensweise angenommen, indem sie sich, statt zu schwimmen, mit ihren Fangfäden in Seepflanzen verankern. Bei solchen Formen, z. B. Gonionemus, macht alsdann auch die Larve Bekanntschaft mit dem Boden; doch handelt es sich dabei nicht um ein sich ansetzendes Polypenstadium, sondern um eine Dauer-(Cysten-)Form der Planula. Sonst zeigt sich gerade bei den Trachomedusen die Anpassung an das Schwebeleben sehr früh, indem der Keim bereits im Furchungsstadium, ja schon im Ei als Plasmadifferenzierung die Anlage der Schirmgallerte aufweisen kann.

In anderen Fällen, speziell bei Narcomedusen, die sich ebenfalls ohne festsitzendes Stadium direkt zur Schwimmform umwandeln, wird das planktonische Leben durch besonders frühe und extreme Ausbildung der starren Tentakel erleichtert, die als Schwebfortsätze, ähnlich den Gebilden der Crustaceenlarve (Zoea) funktionieren (Fig. 34). Durch die besondere Ausbildung eines Wimperschopfs am Scheitel bei der Larve und durch die eigenartige Entwickelung des Kanalsystems kommt dieser Gruppe eine Sonderstellung zu; ferner findet sich in ihr bei mehreren Arten der für Medusen sehr ungewöhnliche Fall des Parasitismus, indem frühe Entwickelungsstadien in anderen holoplanktonischen Medusen, speziell Trachomedusen schmarotzen. Dies hat auch eine weitgehende Umänderung des früheren Entwickelungsganges zur Folge; der zweischichtige planulaähnliche Keim gewinnt die Fähigkeit der Knospung (wieder?) und läßt kleine Narcomedusen sich ablösen. Mit der gewöhnlichen Sprossung der Hydropolypen ist dies aber nicht zu vergleichen, denn es werden hier niemals Polypen, sondern nur Medusen gebildet, und der Rest des Stockes selbst kann sich noch direkt zur Meduse umwandeln, wie jede andere Narcomedusenplanula.

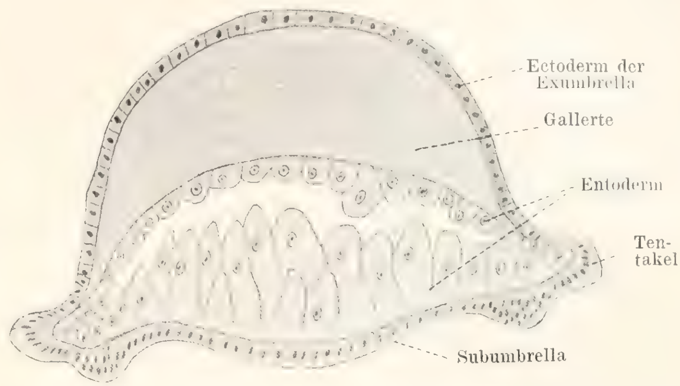


Fig. 33. Schnitt durch die Larve einer Trachomeduse (Liriope). Nach Maas.

Die Entwickelung der Siphonophoren

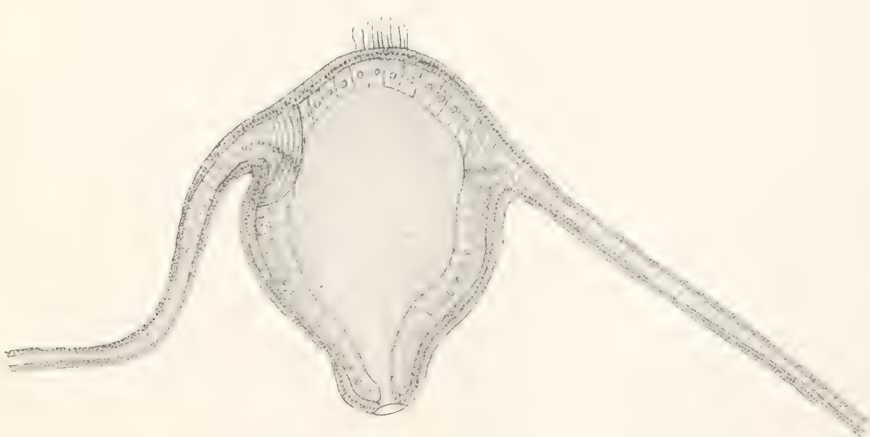


Fig. 34. Schnitt durch die Larve einer Narcomeduse (Solmundella). Nach Maas und Woltereck.

zeigt, daß sie in morphologischer Hinsicht durchaus den Polypomedusen anzuschließen sind. Wie bei diesen gibt es auch bei den Siphonophoren sowohl sich loslösende als am Stock verbleibende Keimträger; deren Bau weist sogar nach Glockenform, Lage der Gonaden, Schirmrandgebilden völlig auf eine bestimmte Gruppe, die Anthomedusen, hin. Aus dem gefurchten Ei entsteht auch hier die typische Planula. Abweichungen im Entwickelungsverlauf von dem eines Hydromedusenkeims ergeben sich durch die biologischen Umstände; zunächst dadurch, daß die Stockbildung hier trotz des planktonischen Lebens eintritt und ferner dadurch, daß sich diese Knospung, sowie die Mittel, den Stock flottierend zu erhalten bereits sehr früh im embryonalem Stadium geltend machen (große Ereignisse werfen ihre Schatten voraus in der Entwickelung). Bereits an der Planula zeigen sich darum die entsprechenden Umformungen, zunächst Regionen der Knospung und dann die besonderen Schwimmvorrichtungen. Wenn die erwachsene Kolonie durch einen Luftschlauch des Stammes flottiert, so zeigt sich dieser Pneumatophor als ektodermale Einstülpung schon sehr früh an der Planula, die dadurch ein ganz anderes Aussehen gewinnt (Fig. 35); wenn die erwachsene Kolonie durch besonders große Schwimmglocken getrieben wird, so treten solche ebenfalls sehr vorzeitig in die Erscheinung, so daß es aussieht, als sei hier eine Meduse mit Knospungszone der Ausgang für die Schwimmkolonie (Fig. 36). Dazu kommen larvale Tentakel, die wieder abfallen, ja sogar ganze larvale Individuen können sich bilden und rückbilden wie sonst larvale Organe, ein Beweis für die Geschlossenheit der Kolonie zur höheren Einheit. Ebenso können sich auch noch später statt eines Einzelindividuums ganze Gruppen von solchen zusammen loslösen, z. B. ein Freßtier mit Taster, Deckstück und einigen Geschlechtsindividuen, und auf diese Weise den Ausgang für eine neue Kolonie bilden. Trotz der in allen Stadien planktonischen Lebensweise kann ein biologischer Gegensatz zwischen Jugend und erwachsenem Stadium dadurch bestehen, daß letzteres an der Oberfläche lebt (einige, wie z. B. Velella mit einem Teil ihres Körpers, dem Segelkamm, sogar über der Oberfläche), die Eier und ersten Larvenstadien aber in abyssaler Tiefe, so daß die aufsteigenden Larven eine komplizierte Verwandlung durchmachen müssen.

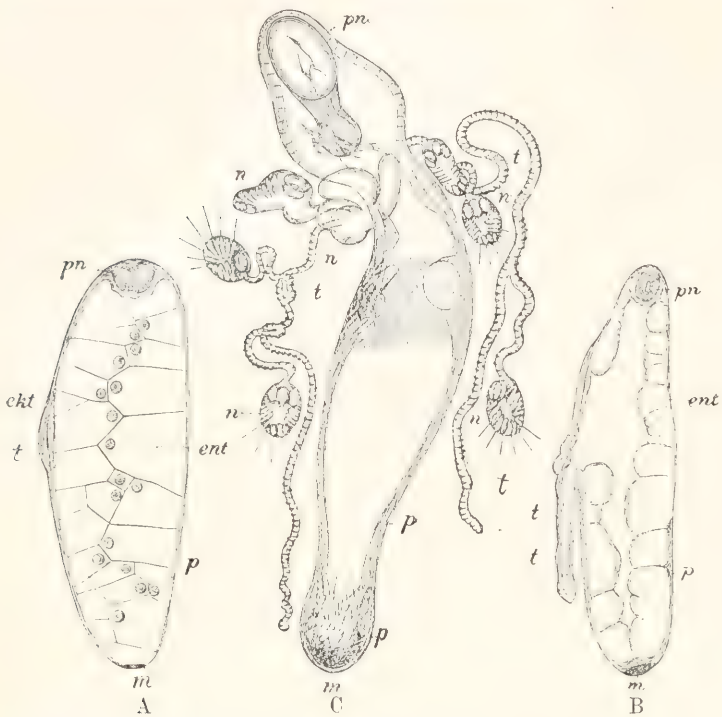


Fig. 35. Larven von Cupulita (Halistemma) picta. A Planula mit Pneumatophor (pn) und Tentakel (t), p der zum Nährpolypen werdende Teil, B späteres Stadium, C weiter ausgebildete Larve mit 2 Tentakeln (t) und den larvalen eichelförmigen Nesselknöpfen (n). Nach Chun, 1897. Aus Korschelt und Heider. ekt Ectoderm, ent Entoderm, m Mundöffnung.

Das gleiche Gesetz wie bei den Siphonophoren, daß sich die besondere Ausbildung der Erwachsenen auf die Entwickelung zurückprojiziert, beeinflußt auch den Entwickelungsgang der Scyphozoen, der festsitzenden wie der freischwimmenden Formen. Die Anthozoen zeigen, so wie sie höher organisiert sind als die Hydropolypen, auch bereits eine differenziertere Planula: nicht nur sind deren Pole stärker verschieden, auch

die Stützlamelle und der Magenhohlraum können schon vor dem Ansetzen ausgebildet sein und manchmal auch die Anlage der Septen erscheinen. Ausnahmsweise kann sogar die Entwickelung im planktonischen

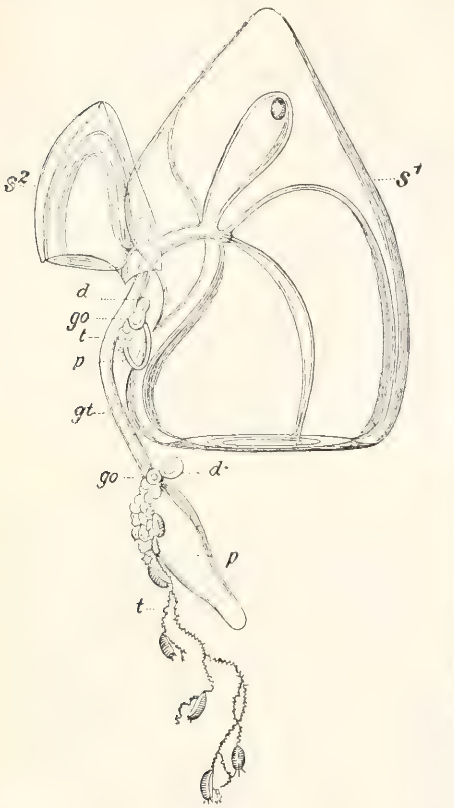


Fig. 36. Aeltere Larve bezw. jüngeres Stöckchen von Muggiaea Kochii mit der 1. und 2. Schwimmglocke (s^1 und s^2), Tentakel (t), Nährpolypen (p), Stamm (gt) und Anlagen von Deckstücken (d), Gonophoren (go), Polypen (g). Nach Chun, 1897. Aus Korschelt und Heider.

Leben noch weitergehen, indem auch Mundrohr und Tentakel dabei gebildet werden, und einzelne Arten kommen überhaupt nicht mehr zum Festsetzen, sondern werden als „pelagische Anthozoen“ geschlechtsreif (Fig. 37). Den festsitzenden Formen gegenüber sind sie in einigen Beziehungen umgebildet, so durch die extreme Ausbildung von Teilen der Bewimperung (besondere Flimmerbänder) und stellen gewissermaßen Ueberlarven dar.

Normalerweise geschieht erst nach dem Ansetzen der Durchbruch des Mundes und die Einziehung eines ectodermalen Schlundrohrs, ebenso die Anlage der Septen. Diese sind Faltungen des Entoderms in radiärer Richtung unter Beteiligung der Stützlamelle und zeigen bereits früh an einer Seite der Falte die später so starke Muskulatur. Im unteren Teil des Schlauchs springen diese Septen frei in die Entodermhöhle vor, im oberen gehen sie mit der Bildung des Schlund-

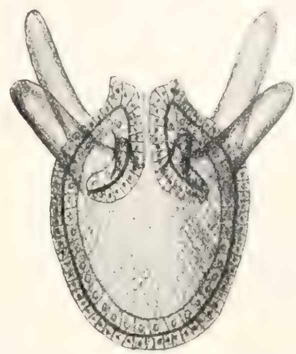


Fig. 37. Planktonische Actinie. Nach van Beneden. Kombiniert.

rohrs einher und schließen sich an dasselbe an, sodaß hier nach der Mitte zu geschlossene Hohlräume zwischen den Septen entstehen, die dann in die entsprechenden Tentakelausstülpungen übergehen. Der radiäre Bau erscheint bei allen Gruppen der Anthozoen auf diesem Stadium abgeändert und dem symmetrischen genähert, indem a) das Schlundrohr im Querschnitt nicht kreisrund, sondern in bestimmter Richtung (seitlich) komprimiert ist, b) die Muskelstreifen der Septen einseitig und in bestimmter Weise zu dieser Hauptebene des Schlundrohrs stehen, c) indem auch die an den Septenrändern auftretenden Filamente nicht gleichartig, sondern die unteren von den oberen (Drüsen und Wimperzellen) im Zellmaterial verschieden sind.

Diese Bildungen sind bei allen Anthozoen in der Anlage gleich, dagegen bestehen für Zahl und Weiterwachstum der Septen und der mit ihnen in Zusammenhang stehenden Teile bedeutsame Verschiedenheiten in den Hauptgruppen. Bei den Oktokorallien wird die Achtzahl nicht überschritten, nachdem einmal vier Septenpaare und zwar annähernd gleichzeitig angelegt worden sind; die acht großen Tentakel können zwar viele Aeste bekommen, aber es werden zwischen sie keine neuen eingeschoben. Bei den Hexakorallien kommen nach einem Stadien von sechs Septenpaaren, also eigentlich zwölf Septen, nach bestimmten Wachstumsgesetzen (in den „Zwischenfächern“ der Hauptseptenpaare, siehe Fig. 38 d) dazu, und ebenso werden die Tentakel immer weiter vermehrt, so daß zahl reiche an Größe ganz verschiedene nebeneinander stehen. Die ersten Septenpaare werden aber hier nicht gleichzeitig, sondern

in bestimmter Ordnung nacheinander angelegt: ehe die Zahl von sechs Paaren erreicht ist, läßt sich auch ein Stadium von vier Paaren erkennen, das trotz der etwas anderen Anordnung der Muskeln mit den Oktokorallien verglichen werden darf. Als vermittelndes Stadium ist es um so bedeutsamer, als es in der Einzelentwickelung gewöhnlich durch eine längere Pause markiert wird, und als manche Anthozoen überhaupt auf solchem Stadium verharren. Weitere Unterschiede, aber auch Aehnlichkeiten zeigen sich bei beiden Hauptgruppen im Skelett, d. h. in dessen Anlage. Bei den Oktokorallien kann die Trennung einer subepithelialen Schicht, die in einzelnen Zellen Kalkkörper hervorbringt, bereits sehr früh erfolgen; dazu tritt noch ein epithelial abgeschiedenes Hauptskelett. Bei den Hexakorallien ist eine Gruppe, die Actinien, überhaupt skelettlos, bei den anderen, den Steinkorallen, überwiegt das vom eigentlichen Ectoderm abgeschiedene Plattenskelett

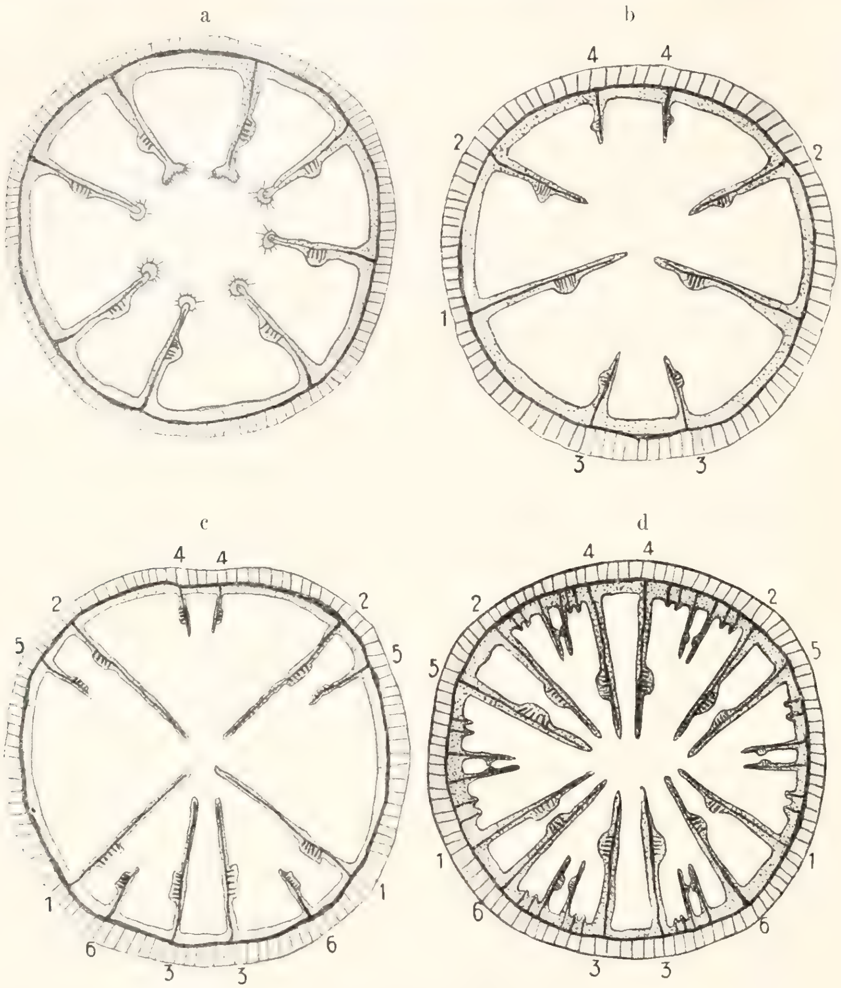


Fig. 38. Verschiedene Septenbildung bei Anthozoen. a bei Octocorallien, b—d bei verschiedenen Hexacorallien in der Entwickelung.

und dieses erscheint bereits sehr früh in der Entwickelung auf dem Stadium von sechs Septenpaaren und zwölf Tentakeln.

Auch bei den Scyphomedusen zeigt die Planula frühzeitige Differenzierung, wie bei den Anthozoen, und Scyphozoencharaktere im Entoderm, aber die allgemeine Biologie ist anders. Der auf die Planula folgende Lebensabschnitt des Festsetzens ist hier nicht dauernd, sondern das festsitzende Stadium mit Mund und Tentakel (hier Scyphostoma genannt) bildet sich wieder zur Schwimmform um, und auch dies spricht sich schon vorzeitig bei festsitzenden aus.

Im einfachsten, aber selteneren Fall geschieht eine direkte Umformung des Einzelindividuums; der festsitzende, schon veränderte Polypenschlauch löst sich von der Unterlage los und wird selbst zur Scyphomeduse. Meist ist jedoch auch hier mit der sessilen Lebensweise eine Sprossung verbunden, allerdings nicht dem Generationswechsel der Hydromedusen vergleichbar; es werden keine seitlichen neuen Individuen verschiedener Funktion gebildet, sondern terminal wird ein Stück des sich umformenden Scyphostoma bereits zur Meduse und löst sich ab; das Reststück selbst kann sich dann ebenfalls noch zur Meduse umbilden. Dieser Vorgang „Strobilation“ kann einmal, aber auch mehrere- und viele Male hintereinander erfolgen und ferner entweder so, daß jeweils immer nur eine Medusenscheibe gleichzeitig abgeschnürt wird (monodiske) oder auch so, daß viele Scheiben bereits vorrätig angelegt werden (polydiske Strobilation) wie ein Satz Teller, die dann schnell hintereinander ins Wasser abgestoßen werden. Auch können sich nach Ruhepausen mehrere solcher polydisken Strobilationen folgen.

Daß dieser Vorgang nicht dem früher beschriebenen Generationswechsel gleichzusetzen ist, geht schon aus der Möglichkeit der direkten Umformung hervor (eine solche kann sogar unter Umständen schon von der Planula ab stattfinden, indem diese mit völliger Ausschaltung des Festsetzens direkt zur Meduse wird, so bei der holoplanktonischen Pelagia). Ferner ergibt sich die Verschiedenheit dadurch, daß neben, d. h. vor der terminalen Knospung auch manchmal eine laterale stattfinden kann, diese führt aber dann nicht direkt zur Medusenbildung, sondern zunächst wieder zu Schlauchformen, und ist eine durch die Lebensverhältnisse bedingte sekundäre Anpassung; ebenso die manchmal in den Entwickelungsgang eingeschobene Bildung von Dauercysten aus dem Fußteil des Scyphostoma.

Die abgeschnürte Schwimmform „Ephyra“, ist von der erwachsenen Meduse nicht nur durch Größe, sondern auch durch einfacheren Bau entfernt. Kanalsystem und Schirmrand haben noch weitgehende Umformung durchzumachen, ehe die Geschlechtsreife eintritt. Die Geschlechtsprodukte werden meist nicht sofort ausgestoßen, sondern es bleiben die Eier nach der Befruchtung (durch spermahaltiges Wasser) im Körper der Mutter, wo sie Furchung und Blattbildung durchmachen. Die Planulae genießen in vielen Fällen noch

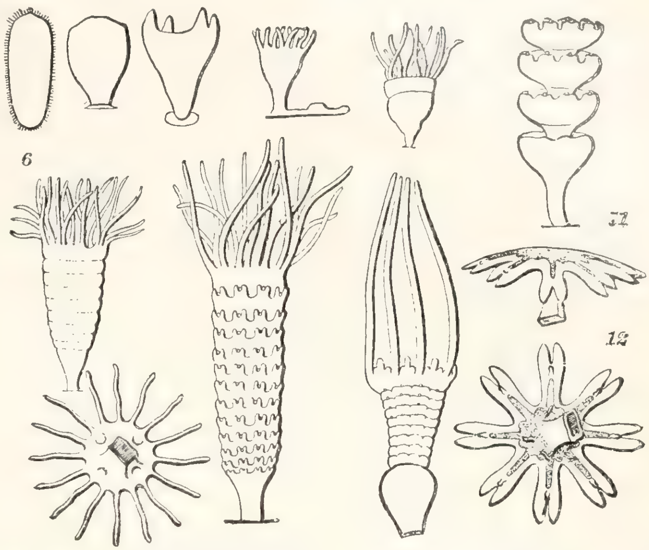


Fig. 39. Entwickelungszyklus von Aurelia aurita. Aus Hatscheks Lehrbuch der Zoologie. 1 Planula, 2 festgesetzte Larve, 3 junges Scyphistoma mit 4 Tentakelknospen, 4 mit Stolonenbildung, 5 Beginn der Strobilation (Ringfurche), 6—10 verschiedene polydiske Strobilae, 7 Scyphistoma von oben, 11 Ephyra von der Seite, 12 von unten gesehen.

eine richtige Brutpflege in besonderen Nischen der Mundarme, bis sie hoch differenziert und zum Festsetzen reif den Körper der Mutter verlassen. Damit sind wir zum Ausgangspunkt der biologischen Darstellung ihres Lebens zurückgekommen und haben von den morphologischen Zügen noch einiges nachzutragen.

Früh beim Festsitzen auftretende, aber zum Teil schnell vorübergehende Zustände des Scyphopolypen, ein ectodermales Schlundrohr, Magentaschen mit trennenden Scheidewänden, sind als Annäherung an die Anthozoen gedeutet, aber auch bestritten worden (Fig. 40). Ob nun auch der ganze Gastralraum später endgültig von Entoderm ausgekleidet ist, und ein Schlundrohr nicht mehr erkennen läßt, jedenfalls erinnern die vier in sein Lumen vorspringenden, von Stützlamellen getragenen Entodermfalten an Anthozoenkeime. Durch die Form des vorspringenden Magenrohrs lassen sich vier Hauptradien, entsprechend den Ecken, und vier, den Interradien entsprechende, Kanten dieses Rohrs unterscheiden. In letzteren liegen die vier erwähnten Septen, in ersteren, entsprechend den Hohlräumen, die vier Primärtentakel, denen aber bald weitere folgen, so daß der junge Scyphopolyp zahlreiche besitzt. In den

Interradien finden sich nun, vom Ectoderm ausgehend, tiefe Höhlen, der Stelle der Septen entsprechend (Septaltrichter) mit Muskulatur; sie reichen weit hinunter, fast bis zum Fuß des Scyphopolypen, werden aber nachher außen rinnenförmig erweitert, so daß sie zu einer allgemeinen, mehr zirkulären Grube zusammenfließen und nur mehr in den Interradien diese Tiefeneinsenkungen verbleiben.

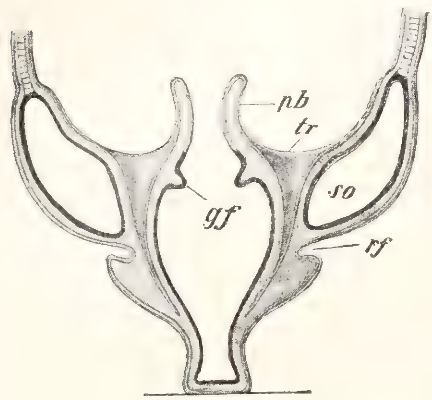


Fig. 40. Interradialer Längsschnitt durch eine monodiske Strobila mit noch erhaltenen Scyphistomatentakeln. Nach Goette, 1887. Etwas schematisiert. gf Gastralfilamente, pb Proboscis, rf Ringfurche, so Septalostien, tr Septaltrichter.

Man kann diese sonst schwer zu deutenden Bildungen wohl als cänogenetisch veränderte (wegen der Schlauchform des Polypen) Frühanlage der Schirmhöhle der Meduse auffassen.

Bei manchen Medusenformen, z. B. der Tiefseekoronate Periphylla besteht zeitlebens ein solcher Unterschied der allgemeinen Schirmhöhle von tiefeindringenden Interradialhöhlen. Aehnlich könnten die Höhlungen bei den Lucernariden gedeutet werden, wenn man diese Gruppe als nicht zur Ablösung gekommene, sekundär auf dem Scyphopolypenstadium verbliebene, Medusen ansieht.

Vor dem Einschnüren oder der Ablösung der Scheibe zeigen sich noch weitere Veränderungen, zunächst äußerlich und am Rand: die Polypententakel werden rückgebildet, statt deren zeigt sich eine scharfe Einteilung des Randes in (2 mal 4) 8 Lappen. Die 8 Stammlappen der Ephyra sind untereinander gleichwertig, nur bei wenigen „primitiven“ Scyphomedusen zeigt sich noch die Besonderheit der vier Hauptradien. Innerliche Umformungen betreffen das Gastralsystem. Im oberen Teil des Polypen scheidet sich der Scheibe entsprechend ein peripherer, mehr abgeflachter Gastralteil (Kranzdarm) von dem Zentralmagen; beide hängen perradial zusammen, in den Interradien sind dagegen Verwachsungsstreifen des Entoderms, „Septalknoten“, zu erkennen, und an diesen Stellen entstehen die ersten Gastralfilamente, eine Bildung, die ja ebenfalls den Hydromedusen fremd ist, und auf Anthozoen hindeutet.

In solchem Zustand erfolgt die Ablösung der Ephyra, der jugendlichen Medusenscheibe. Ihr Gastralsystem besteht jetzt aus Zentralmagen, Kranzdarm und den von diesem ausgehenden weiten Taschen nach den Stammlappen (Fig. 41). Dann erfolgen weitere Einengungen im peripheren Kanalsystem durch Verlötungen, bis schließlich seine wegsamen Teile als ein Kanalnetz von radiärer und am Rand zirkulärer Tendenz übrig bleiben. Bei einer Scyphomedusengruppe, den Rhizostomeen oder Wurzelmündern, erfolgen Verwachsungen auch äußerlich und zentral, indem sich die Ränder des achtlappigen Mundes aneinanderlegen, so daß zunächst statt des offenen Mundes acht mehrfach unterbrochene Linien entstehen und dann mit zunehmender Verwachsung nur noch zahlreiche kleinste Oeffnungen (Saugmündchen mit Krausen) übrig bleiben.

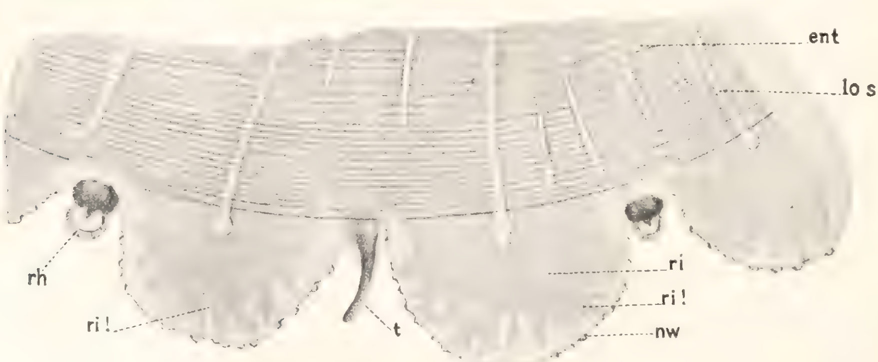


Fig. 41. Schirmrand einer Scyphomeduse. Nach Maas. ent Kanalsystem, ri Ringkanal mit Ausbuchtungen (ri!), lo s Verwachsungsstreifen, Lappenspange, rh Sinnesorgane, t Tentakel, nw Nesselwarzen.

In den tiefen Einschnitten zwischen den Stammlappen können sich schon früher die ersten Medusententakel zeigen. In weiteren Einschnitten der Stammlappen selbst treten dann die kolbenförmigen Sinnesorgane (Rhopalien) auf (vgl. oben und Fig. 41). Wie sich diese acht Primärtentakel vermehren, wie sie zurücktreten gerade bei den Rhizostomen, wie eventuell Rhopalien und Tentakel in manchen Radien füreinander eintreten, gehört nicht mehr zur Entwickelung, sondern zu den Unterschieden der Systematik.

5. System. Typus Coelenterata im engeren Sinn (Cnidaria). 1. Klasse Hydrozoa, 2. Klasse Scyphozoa, A. Unterklasse Anthozoa, B. Unterklasse Scyphomedusae.

Die Klasse der Hydrozoen kann nach dem Grad der Koloniebildung, dem Skelett, dem Dimorphismus und dem besonderen Bau der Medusen noch weiter eingeteilt werden in sieben, nicht ganz gleichwertige Ordnungen.

1. Klasse Hydrozoa.

A. Ohne Dimorphismus.

Ordnung 1. Hydrina, keine Dauerkolonien bildend, Genitalprodukte am Polypen, nicht an besondere Formen gebunden, nackt.

B. Mit Dimorphismus, kolonienbildend.

Ordnung 2. Hydrocorallina, mit kalkigem, massivem Außenskelett mit medusenartigen Fortpflanzungsindividuen.

Ordnung 3. Athecata, mit schwachem Periderm an der Kolonie, Personen selbst ohne Schutzhülle. Medusen sind Anthomedusen, d. h. mit Gonaden am Magen, meist mit Ocellen, ohne Randbläschen.

Ordnung 4. Thecata, mit starkem Periderm der Kolonie, auch Personen mit besonderer Schutzhülle. Medusen sind Leptomedusen, mit Gonaden an den Kanälen und mit velaren Randbläschen.

C. Nur Medusen allein vorhanden, keine Polypengeneration.

Ordnung 5. Trachomedusen, mit ganzrandigem Schirm, Gonaden an den Radiärkanälen, mit tentakelartigen Sinneskolben.

Ordnung 6. Narcomedusen, mit gelapptem Schirmrand, Gonaden am Magen.

D. Mit Polymorphismus.

Ordnung 7. Siphonophoren, verschiedenartige Individuen sowohl unter den Polypen, wie unter den Medusen. Kolonien schwimmend.

Es ist besser, diese Ordnungen zunächst als gleichwertige zu behandeln. Der benutzte, einzelne zusammenfassende Schlüssel ist mehr aus praktischen Gründen angewandt. Die Ordnungen selbst in ihrer gegenseitigen Verwandtschaft sind jedenfalls sehr verschieden zu bewerten.

Bei den Hydrinen erhebt sich die Frage, ob sie ursprüngliche oder abgeleitete Formen sind, ob sie vielleicht doch mit Hydromedusen dadurch verwandt sind, daß ihre Genitalzonen Gonophoren im äußersten Stadium der Rückbildung darstellen. Gattungen: Hydra (Hydra viridis, Hydra fusca) Microhydra (?), jetzt ebenfalls in Deutschland gefunden, Polypodium, parasitisch in Störeiern.

Bei den Hydrokorallinen ist es fraglich, ob sie den Ordnungen 3 und 4 mit gewöhnlichem Periderm nahestehen. Sie haben zwar „Medusen", aber dieselben besitzen weder Velum, noch Randtentakel, noch ein peripheres Kanalsystem. Sie werden in zwei verschiedene Unterfamilien, Milleporina und Stylasterina eingeteilt. Gattungen: Millepora, Stylaster.

Die Ordnungen 3 und 4 stehen einander jedenfalls näher wie allen übrigen und können als eine Gruppe, Hydromedusen im engeren Sinn, oder auch Leptolida zusammengefaßt werden, da Uebergangsabteilungen sowohl bei ihren Polypen- wie bei ihren Medusenformen vorkommen. Die Ordnungen 5 und 6 dagegen sind untereinander kaum näher verwandt. Daß Polypenformen bei ihnen beiden fehlen (in der Entwickelung rückgebildet (?) sind), ist nur eine Konvergenzerscheinung. Die Trachomedusen können in mancher Beziehung an Gruppen der Thekaten angeschlossen werden; die Narcomedusen verhalten sich dagegen ganz abweichend.

Die Ordnung 7 unterscheidet sich eigentlich nur durch Polymorphismus und Staatenbildung und freies Schwimmen, also durch biologische Umstände, die im Wechselverhältnis mit morphologischen stehen; im eigentlichen Bau ist sie der Ordnung 3 am nächsten verwandt. Es ist darum nicht gerechtfertigt, eine eigene Klasse aus ihr zu machen, wohl aber aus praktischen Gründen eine eigene Ordnung.

Die Systematik der Polypomedusen i. e. S. (Ordnung 3 und 4) hat ihre Schwierigkeiten deswegen, weil von manchen Polypenformen keine Medusen existieren, sondern nur Gonophoren, von anderen die Geschlechtsindividuen nicht bekannt sind, und weil es umgekehrt auch einige Medusen gibt, deren zugehörige Polypen noch nicht gefunden sind. Ferner geht die Systematik der Medusen nicht mit der der Polypen Hand in Hand: die in beiden Gruppen nach verschiedenen Merkmalen möglichst natürlich aufgestellten Familien decken sich nicht, sondern überkreuzen sich in verschiedener Weise. Es ist daher geraten, für die Polypenformen ein besonderes System zu geben, auf die zugehörigen Medusen nur zu verweisen, und dann auch eine Einteilung der Medusenformen zu bringen.

3. Ordnung: Athecata (gymnoblastische Hydroiden).

Familie Clavidae, einfachste Polypen, Hydranthen mit fadenförmigen Tentakeln, diese verstreut in zahlreichen, nicht regelmäßigen Wirteln, Geschlechtsformen teils Medusen der Tiaridengruppe, teils Gonophoren. Gattung: Tiara, Turris, Clava, Cordylophora.

Familie Bougainvillidae, Hydrocaulus in den Hydranthen übergehend, ein Wirtel fadenförmiger Tentakel. Geschlechtsformen: Medusen der Margelidengruppe. Gattung: Podocoryne, Bougainvillea, Lizzia, oder Gonophoren: Gattung Hydructinia (Skelett).

Familie Eudendridae, Hydrocaulus vom Hydranthen abgesetzt, fadenförmige Tentakel im einen Wirtel. Geschlechtsformen: Gonophoren. Gattung: Eudendrium.

Diesen Familien, die eine Reihe bilden, steht eine zweite Reihe gegenüber:

Familie Corynidae, Tentakel geknöpft, Skelett (nur bei der U.-Familie Solanderinae).

Geschlechtsformen: Medusen, teils der Codonidengruppe, teils Ptero- und Dendronemiden, teils auch Gonophoren. Gattung: Coryne.

Familie Pennaridae, zweierlei Tentakel, orale geknöpft, andere fadenförmig. Geschlechtsformen: Medusen, teils Dendronemiden, teils Codoniden.

Gattung: Cladonema, Pennaria.

Familie Tubularidae, nur fadenförmige Tentakel in zwei getrennten Wirteln. Gattung: Tubularia. Geschlechtsformen: teils Medusen (Codonidae), Hybocodon, teils Gonophoren. Gattung: Branchiocerianthus.

Aberrante Familie Hydrolaridae, Hydroiden bilateral, zwei Tentakel, nur einseitig angeordnet. Medusen Williadae. Gattung Lar, Willia.

Anthomedusen (zu den Athecata gehörig).

Familie Codonidae, Gonade röhrenförmig, Tentakel hohl, meist vier, Radiärkanäle eng. Gattung: Sarsia.

Familie Cladonemidae, Gonade röhrenförmig, Tentakel hohl und verästelt, Radiärkanäle eng. Unterfamilie Pteroneminae, Gattung: Zanclea, Unterfamilie Dendroneminae, Gattung: Cladonema.

Familie Margelidae, Gonaden interradial verteilt, Radiärkanäle meist eng, Tentakel solid, in Gruppen. Unterfamilie Cytaeinae. Gattung: Cytaeis, Unterfamilie Limnorinae, Gattung: Limnorea.

Familie Tiaridae, Gonaden interradial verteilt, Radialkanäle breit, bandförmig, Tentakel hohl, zahlreich, aber nicht in Gruppen. Gattung: Tiara.

Familie Williadae, Gonaden in interradialen Nischen, zwischen Radiärkanälen und Magengrund, Radiärkanäle verzweigt, Tentakel hohl, der Zahl der Kanalverzweigungen entsprechend. Gattung Willia.

Hierzu noch Familie Bythotiaridae. Den einfachsten Medusenformen entsprechen nicht immer die einfachsten Polypen und umgekehrt.

4. Ordnung: Thecata (calyptoblastische Hydroiden).

Familie Halecidae, Hydranthen nicht zurückziehbar, Schoße verschieden verzweigt, Hydrotheken schalenförmig, ohne Deckel, männliche Gonophoren sind Sporophoren, weibliche Doppelhydranthen. Gattung: Halecium.

Familie Plumularidae, sessile Hydrotheken, stets einseitig und in gleicher Höhe angeordnet, kelchförmig, ohne Deckel, Schoße sehr regelmäßig verzweigt, federförmig, alternierend, meist zweireihig. Nematophoren stets vorhanden. Gattung Plumularia.

Familie Campanularidae, Schoße verzweigt oder unverzweigt, Hydrotheken groß, Kelch meist den ganzen Polypen aufnehmend, mit freien Stielteilen, zweireihig alternierend angeordnet.

Unterfamilie Campanularinae, Gattung: Campanularia, Clytia, Unterfamilie Lafoeinae, Gattung: Lafoea.

Familie Sertularidae, Schoße meist vielverzweigt, Hydrotheken sitzend mit Deckel, zwei- oder mehrreihig.

Gattung: Sertularia.

Leptomedusen (zu den Thecata gehörig).

Familie Thaumantiadae, ohne Randbläschen, mit Randkolben und verschiedenartigen, zum Teil soliden Tentakeln.

Unterfamilie Melicertinae, Gattung: Melicertum, Unterfamilie Polyorchinae Gattung: Polyorchis, Unterfamilie Berenicinae, Gattung: Berenice.

Familie Eucopidae, mit geschlossenen Randbläschen, meist in Vielzahl, Tentakel hohl, Radiärkanäle 4, selten 6. Unterfamilien mit und ohne Magenstiel. Gattung Phialidium, Irene.

Familie Aequoridae, mit geschlossenen Randbläschen in Vielzahl, Tentakel hohl, mit Exkretionsbulbus, Radiärkanäle zahlreich. Gattung: Aequorea.

Familie Laföidae, mit offenen Randbläschen in bestimmter oder in Vielzahl, Radiärkanäle 4, Tentakel hohl, zahlreich. Gattung Mitrocoma.

Das Verhältnis dieser vier Medusengruppen zu den vorher erwähnten Polypenfamilien ist insofern einfacher festzustellen, als sämtliche unter die eine Familie der Hydroiden: Campanularidae fallen; jedoch entsprechen auch hier die engeren unter den Polypen

getroffenen Abgrenzungen nicht den Medusenunterscheidungen.

5. Ordnung: Trachomedusen (ohne Polypenformen).

Familie Petasidae, starre Tentakel, meist von zweierlei Ausprägung, in Gallerte eingeschlossene Statocysten, Gonaden am Kanal herabhängend, bandförmig, vier oder sechs Radiärkanäle, Zentripetalkanäle meist vorhanden. Gattung: Olindias, Gonionemus, Limnocodium.

Familie Geryonidae, dreierlei Tentakel, hohle und starre, Statocysten in Gallerte eingeschlossen, Gonaden flache Blätter an den Radiärkanälen, deren Zahl vier oder sechs; Zentripetalkanäle stets vorhanden, ebenso ein Magenstiel. Gattung: Liriope, Geryonia.

Familie Trachynemidae, acht Radiärkanäle, Gonaden von verschiedenartiger Form, Sinneskölbchen frei am Schirmrand.

Unterfamilie Rhopaloneminae, ohne Magenstiel, mit bläschenförmigen Gonaden, verschiedenartigen Tentakeln. Gattung: Rhopalonema.

Unterfamilie Aglaurinae, mit Magenstiel, sackförmigen Gonaden, einerlei Tentakeln. Gattung: Aglaura.

Unterfamilie Pectyllinae, mit basalen Magentaschen. Gattung: Pectyllis.

Unterfamilie Halicreasinae, mit flachen Kanälen, Schirmpapillen. Gattung: Halicreas. Und andere Familien.

Hierher auch Tetraplatia.

6. Ordnung: Narcomedusen (ohne Polypenformen).

Familie Aeginidae (im weiteren Sinne), mit radiär vom Magen ausgehenden Taschen. Peripheres Kanalsystem vorhanden oder fehlend.

Unterfamilie Cunanthinae, Taschen in den Hauptradien, entsprechend den Tentakeln. Gattung: Cunina, Cunoctantha.

Unterfamilie Aegininae, Taschen in den Adradien zu den Seiten der Tentakel.

Gattung: Aegina, Aeginura, Solmundella.

Familie Solmaridae, ohne Radiärtaschen, Magen ganzrandig.

Unterfamilie Solmarinae, ohne peripheres Kanalsystem, Gattung Solmaris.

Unterfamilie Peganthinae, mit peripherem Kanalsystem. Gattung: Pegantha.

7. Ordnung: Siphonophora.

1. Unterordnung. Calyconectae, ohne Luftsack am Stamm, flottieren durch sehr entwickelte große Schwimmglocken, mit Deckstücken, Fangfäden, sessilen Medusen am gestreckten Coenosarc.

Familie Polyphyidae, zahlreiche Glokken, sich erneuernd, Gattung: Polyphysa.

Familie Diphyidae, zwei besonders große Glocken, Gattung: Praya, Abyla.

Familie Monophyidae, eine große dauernde Glocke. Gattung: Cymbonectes.

2. Unterordnung Physonectae, flottieren durch Auftreibung des Stammes zu einem einkammerigen Luftsack, außerdem noch Schwimmglocken, Deckstücke und sessile Medusoide; regelmäßige Gruppierung der Individuengruppen (Cormidien). Gattung: Stephanomya, Apolemia, Physophora.

3. Unterordnung Cystonectae, mit großem Luftsack, ohne Schwimmglocken und ohne Deckstücke, flottierend, aber nicht schwimmend, mit freien Medusen.

Familie Rhizophysidae, mit Stiel, der die Cormidien zusammenhält. Gattung: Rhizophysa, Bathyphysa.

Familie Physalidae, Cormidien ohne Stiel an der Ventralfläche des Luftsackes. Gattung: Physalia.

4. Unterordnung Disconectae, Individuen an der Unterseite eines großen scheibenförmigen Luftsacks angebracht, ohne Deckstücke und ohne besondere Fangfäden, freie Medusen Gattung Porpita, Velella.

Die letztgenannte Unterordnung wird in ihrem Bau von manchen Autoren ganz abweichend beurteilt, ihr Luftsack nicht als ein in der Achse verkürzter Stamm, sondern als die Scheibe einer Meduse aufgefaßt, und danach diese Gruppe den drei ersten, bei denen ein besonderer Stamm vorhanden ist, der einem Polypenschlauch verglichen werden kann, gegenübergestellt. Die drei ersten könnten als Siphonanthae der letzten, Disconanthae, gegenübergestellt werden; danach wäre die Gruppe der Siphonophoren polyphyletisch.

2. Klasse Scyphozoa.

A. Unterklasse Anthozoa.

Unterklasse Octanthida, acht Scheidewände im Magen mit bestimmt gestellten Muskelfahnen, acht gefiederte Tentakel, einzelne Skelettkörper, koloniebildend.

Je nach der Ausbildung des Skelettes und nach der Art der Koloniebildung, dem Verhältnis der sprossenden Individuen zu den Primärpolypen, können die Octanthiden weiter eingeteilt werden. Es ergeben sich dabei gradweise Abstufungen, innerhalb welcher die Verwandtschaftsbeziehungen verschieden beurteilt werden, zumal bei der Möglichkeit von Konvergenzerscheinungen.

1. Ordnung Alcyonacea (im weiteren Sinne), Kolonien ohne Innenskelett.

Familie Cornularidae, einfache Stolonenbildung. Gattung: Cornularia.

Familie Xeniidae, zunehmende Komplikation des Coenenchyms Gattung: Xenia.

Familie Telestidae, laterale Polypen aus dem Coenenchym am Mutterpolyp entsprossen.

Familie Alcyonidae, mit besonders ent-

wickeltem Coenenchym. Gattung: Alcyonium.

Familie Tubiporidae, an die stolonenbildenden Cornulariden anschließend. Gattung Tubipora.

Familie Nephthiidae und Helioporidae.

2. Ordnung Gorgonacea (im weiteren Sinne), mit besonderem Innenskelett.

a) Scler- oder Pseudaxonia, dieses Innenskelett aus Spicula gebildet, die zu einem axialen Polypenkörper verschmolzen sind.

Familie Corallidae, Gattung Corallium (Corallium rubrum). Edelkoralle.

b) Holaxonia, mit echtem Innenskelett, das Coenenchym bekleidet eine Skelettachse, die verkalkt oder hornig oder beides ist.

Familie Gorgonidae, Gattung: Gorgonia.

Familie Muricidae, Gattung: Muricea.

Familie Plexauridae, Gattung: Plexaura.

Familie Isidae, Gattung: Isis u. a.

3. Ordnung Pennatulacea, nicht festgeheftet, Polypen polymorph, terminal auf einer von Polypen freien Coenenchymachse stehend.

Familie Renillidae, Gattung: Renilla,

Familie Umbellulidae, Gattung: Umbellula.

Familie Iuncidae, Gattung Funiculina

Familie Pennidae, Gattung Virgularia.

Familie Acaulidae und andere.

Die einzelnen Untergruppen können polyphyletisch aufgefaßt werden. Die Telestiden z. B. führen zu Holaxoniern, ebenso wie zur Mehrzahl der Pennatuliden, die Scleraxonia werden aus Cornulariden- und aus Alcyonidenartigen Formen abgeleitet. Aus den Alcyoniden haben sich die Nephthiinen entwickelt. Helioporiden, die ein besonderes vom Ektoderm abgeschiedenes Kalkskelett zeigen, stehen etwas isoliert.

Unterklasse Hexanthida oder Actinanthida, meist mit einer auf 6 Paare zurückzuführenden Zahl von Scheidewänden im Magen, mit zahlreichen ungefiederten Tentakeln, solitär oder koloniebildend, ohne oder mit massigem Skelett.

Die nähere Einteilung der Hexanthiden wurde früher einfach danach gegeben, ob es sich um skelettlose Formen, die keine Kolonien bilden, handelte oder um Kolonien, bei denen dann wieder nach der Art des Skelettes, solche mit Hornskelett, solche mit Kalkskelett und zwar durchbohrtem und undurchbohrtem, unterschieden wurden. Der Bau des Weichkörpers wurde dabei gar nicht berücksichtigt; derselbe ist aber nicht so einfach und gleichmäßig, wie bei den Octanthiden, sondern zeigt nach Entstehung, Anordnung und Zahl der Septen sehr bedeutsame Verschiedenheiten, namentlich unter den skelettlosen Formen die früher einfach als Weichkorallen oder Aktinien in weiterem Sinne zusammengefaßt wurden, gibt es sehr verschiedenartige Gruppen. Ihre Mehrzahl ist aber im Septenbau durchaus den Formen mit Kalkskelett ähnlich und kann daher nach Ausschluß der abweichenden mit diesen zusammen in eine Hauptgruppe der „typischen" vereinigt werden. Die mit Hornskelett zeigen ebenfalls einen abweichenden Septenbau.

Die Septenzahl kann unter Umständen nicht über vier Paare gehen, von da ab aber in verschiedener Weise weitergebildet sein, entweder zur Sechszahl und dann in annähernd radiärem Einschub bis zur Vielzahl weiter, oder mit stärkerer Betonung der ursprünglichen Symmetrie erfolgen. Um nicht in die noch etwas fragliche Verwandtschaftsbeziehung der einzelnen Gruppen einzugehen, seien die Ordnungen nacheinander, ohne sie zu höheren Einheiten zusammenzufassen, aufgeführt.

a) Mit abweichendem, teils primitivem, teils abgeleitetem Septenbau:

1. Ordnung Ceranthea, solitär, ohne Skelett, Septen zahlreich, ohne Muskulatur, paarweise Gruppierung noch kenntlich, mit pelagischen Ueberlarven.

Familie Cerianthidae. Gattung: Cerianthus.

2. Ordnung Antipathea, mit sechs primären Septenpaaren, ohne Muskel, koloniebildend, mit Hornskelett.

Familie Antipathidae. Gattung: Antipathes.

3. Ordnung Zoanthea, symmetrisch, aber nur zwei weitere Septenpaare, Kolonien ohne Skelett, Sand inkrustierend, mit besonderen pelagischen Larven.

Familie Zoanthidae. Gattung: Zoanthus.

4. Ordnung Edwardsidea, mit vier Septenpaaren, solitär frei, ohne Skelett.

Familie Edwardsidae. Gattung: Edwardsia.

5. Ordnung Proactinida oder Halcampacea, weitere Septenpaare zu den ersten in verschiedener Anordnung dazukommend.

Familie Halcampidae. Gattung: Halcampa.

Familie Monaulidae. Gattung: Monaulea

Familie Holactinidae. Gattung: Gyractis.

b) Mit typischem Septenbau, von sechs Paaren zur Vielzahl fortschreitend.

6. Ordnung Hexactinea.

a) Malactinida, solitär, ohne Skelett.

Familie Actinidae, in weiterem Sinne ein Tentakel pro Fach mit zahlreichen Unter-

familien. Gattung: Ilyanthus, Bunodes, Adamsia.

Familie Stychodactylida, mehr wie ein Tentakel pro Fach, zweierlei Tentakel.

b) Scleractinida, skelettbildende Kolonien, durch Kalkoblasten des basalen Ectoderms.

1. Gruppe Aporina, ohne Durchbohrungen in den Kalkplatten. System nur in Verbindung mit Paläontologie möglich. Gattung: Cladocora, Turbinolia.

2. Gruppe Fungina.

Familie Fungidae, Gattung: Astraea, Fungia.

3. Gruppe Perforata, mit durchbohrtem Skelett.

Familie Madreporidae. Gattung Madrepora.

Familie Poritidae, Gattung: Porites.

Die unter a) gruppierten Ordnungen 1 bis 5 sind in ihrer verwandtschaftlichen Bewertung sehr verschieden. 4 und 5 werden zum Teil noch unter die typischen Hexactinien gezählt, 4 als Vorstufe und 5 als seitlich divergenter Zweig. Die Ordnungen 1 und 2 dagegen werden, trotzdem die eine des Skeletts entbehrt, die andere ein Hornskelett besitzt, untereinander als näher verwandt angesehen und von den typischen Hexactinien fast soweit entfernt wie die Octactinien, die 3. Ordnung dagegen wieder den typischen genähert. Die pelagischen Larven, die in 1 und 3 auftreten, sind in ihrem Bau verschieden und als Konvergenzerscheinung anzusehen.

B. Unterklasse Scyphomedusae.

Die einzelnen Ordnungen sind untereinander recht verschieden und ihre Verwandtschaftsbeziehungen zum Teil strittig. Die Charybdeiden müssen in ihrer ganzen Organisation, speziell dem ganzrandigen Schirm nach, als eine ganz abweichende Gruppe gelten, stehen aber auch in keiner Beziehung zu den Hydromedusen. Ueber ihre Entwickelung ist leider nichts Entscheidendes bekannt. Die Lucernariden gelten nach einigen Autoren überhaupt nicht für Medusenformen, sondern für wirkliche Polypen; immerhin sind, wie erörtert, einige ihrer Organisationseigentümlichkeiten kaum anders als durch ein früheres Medusenleben verständlich, und sie zeigen auch in ihrem Bau Hinneigung zu den übrigen Gruppen, mit denen sie in eine Reihe steigender Komplikation gestellt werden können. Die Coronaten sind eine wohlabgegrenzte Gruppe und begreifen auch noch eine Anzahl von Formen, die man früher als Discomedusen im Sinne Haeckels auffaßte. Diese, die Discophoren, bilden die letzte Hauptgruppe und sind nur zusammen, nicht in ihren Unterordnungen, den übrigen gleichwertig.

1. Ordnung Charybdeida oder Cubomedusae, freie Schwimmformen, ohne Lappen am Schirmrand, mit einem velumartigen Anhang, mit 4 perradialen, besonders spezialisiert gebauten Sinnesklöppeln und 4 interradialen Tentakeln oder Tentakelbüscheln auf spatelförmigen Verlängerungen, mit interradialen Magensepten.

Familie Charybdeidae, Tentakel 4 oder 4 mal 3 oder 4 mal x. Gattung: Charybdea.

2. Ordnung Lucernaridae oder Stauromedusae (exklusive Tesserata), festsitzend, kelch- oder umgekehrt pyramidenförmig, 8 Randlappen mit Hohltentakeln in Bündeln, Sinnesorgane (?), interradiale Septen.

Familie Lucernaridae. Gattung Haliclystus, Lucernaria.

3. Ordnung Coronata oder Peromedusae + Cannostomata Haeckel, Scheibe durch eine zirkuläre Furche in Mittelteil und Lappenzone zerlegt, Tentakel und Sinnesorgane von besonderen Radiärlappen (Pedalien) ausgehend; interradiale Septen.

Familie Periphyllidae, 4 interradiale Sinnesorgane, 4 mal 3 perradiale Tentakel. Gattung: Periphylla.

Familie Paraphyllinidae, Verteilung der Sinnesorgane und Tentakel umgekehrt. Gattung Paraphyllina.

Familie Ephyropsidae, 8 Sinnesorgane, Unterfamilie Nausithoinae. Gattung Nausithoe.

Unterfamilie Linerginae. Gattung: Linerges.

Familie Atollidae, zahlreiche Sinnesorgane, Gattung: Atolla.

Familie Atorellidae, 6 Sinnesorgane, Gattung Atorella.

4. Ordnung Discophora, mit scheibenförmigem Schirm ohne Ringfurche. Sinnesorgane in den Radialnischen, keine interradialen Verwachsungssepten, aber Filamentbündel.

1. Unterordnung Semaeostomata, mit offenem Fahnenmund und wohlentwickelten Tentakeln am Schirmrand.

Familie Pelagidae, mit getrennten, unverzweigten Radiärtaschen. Gattung: Pelagia, Chrysaora.

Familie Cyaneidae, mit verzweigten, aber getrennten Radiärkanälen, Tentakeln von der Innenseite des Schirms entspringend. Gattung: Cyanea.

Familie Ulmaridae (im erweiterten Sinn), mit verzweigten und anastomisierenden Radiärkanälen und Ringkanal.

Unterfamilie Umbrosinae, mit einzelnen Tentakeln und vorgewölbten Gonaden. Gattung: Diplulmaris.

Unterfamilie Sthenoninae, mit zahlreichen Tentakeln am Rand der Subumbrella. Gattung: Phacellophora, Poralia.

Unterfamilie Aurelinae, mit zahlreichen

Tentakeln an und über dem Rand, mit eingestülpten Gonaden. Gattung: Aurelia, (A. aurita).

2. Unterordnung Rhizostomata, mit geschlossenem Mund, 2 mal 4 Mundarmen, mit Saugkrausen ohne Tentakel am Schirmrand.

a) mit gefiederten Mundarmen

Familie Cassiopeidae. Gattung: Cassiopeia;

b) mit zweigegabelten Mundarmen

Familie Cepheidae. Gattung: Cephea;

c) mit dreiflügligen Mundarmen mit Schulterkrausen

Familie Rhizostomidae. Gattung: Rhizostoma (Rhizostoma pulmo);

d) mit dreiflügligen Mundarmen ohne Schulterkrausen

Familie Crambessidae. Gattung: Crambione.

Familie Leptobrachidae. Gattung: Thysanostoma.

Familie Catostylidae. Gattung: Mastigias.

Die einzelnen Gruppen haben eine teilweise so bestimmte Beziehung zur Verbreitung, daß diese bereits hier beim System erwähnt sein mag. Die Charybdeiden sind Warmwasserformen, kommen an der Küste, am Grund vor und erst mit dem Reifen an die Oberfläche. Die Lucernariden sind Kaltwasserformen, haben eine kriechende Planula, die erwachsenen sind sessil, auf Algen und Steinen. Die Coronaten sind Tiefseeformen und pelagisch, die einzelnen Spezies sehr weit verbreitet. Die Semaeostomen sind zum Teil weniger pelagisch, zum Teil holoplanktonisch. Unter ihnen sind die Cyaneiden ausgesprochene Kaltwasserformen, die Pelagiden Warmwasserformen; unter den Ulmariden findet sich beides. Die Rhizostomen sind durchaus Warmwasserformen und besonders im Malaischen Archipel vertreten, in großer Species- und Individuenzahl.

6. Biologie. Die Lebenserscheinungen des Einzeltieres sind zum Teil schon in dem Abschnitt Physiologie behandelt. Anzufügen ist dabei noch die bei den Coelenteraten sehr auffällige Regeneration (Ersatzfähigkeit verloren gegangener Teile), die ja einer Gruppe und speziell der Hydra, den Namen verschafft hat. Man muß sich jedoch hüten, für die Coelenteraten ihrer niedrigen Organisationsstufe zufolge auch eine unbeschränkte Regenerationskraft anzunehmen. Bei Polypen, speziell Hydropolypen, ist sie allerdings sehr groß, so daß noch beliebige Teile der Stengel, unter Umständen an beiden Enden, neue „Köpfchen“ mit Mundöffnung und Tentakelkranz bilden können. Bei den Hydromedusen ist sie dagegen äußerst beschränkt. Es liegt dies nicht allein an der Schwierigkeit, diese empfindlichen pelagischen Tiere, und besonders die operierten, längere Zeit am Leben zu erhalten, bis der Ausgleich erfolgt wäre; denn auch zählebige Hydromedusen der Bodenzone, und Süßwasserformen, die lange im Aquarium gehalten werden können, zeigen fast keinen Ersatz verloren gegangener Schirmteile, sondern nur Narbenschluß. Andererseits sind die Scyphomedusen trotz ihrer komplizierteren Organisation hierin viel leistungsfähiger; während die Scyphopolypen mit ihren bestimmteren Radien hierin etwas hinter den Hydropolypen zurückbleiben. Genaueres siehe im Artikel „Regeneration“.

Die allgemeine Biologie, die der gesamten Art, hat sowohl das Verhältnis zur belebten wie zur unbelebten Umgebung ins Auge zu fassen. Unter den Artgenossen sind durch die Stockbildung merkliche Verschiedenheiten je nach Leistung möglich, wie es besonders bei den Siphonophoren hervortritt. Eine Geschlechtsverschiedenheit ist nicht vorhanden, oder höchstens darin zu sehen, daß in manchen Fällen die Eier in sessilen Geschlechtsträgern (Gonophoren) zur Reife kommen, das Sperma dagegen in freibeweglichen Medusen gebildet wird. Die männlichen und weiblichen Medusen selbst sind nicht verschieden. Auch ist die Vereinigung der Geschlechtsprodukte nicht an eine Annäherung der Geschlechter gebunden, sondern geschieht zufällig durch das Wasser. Angaben, daß durch eine Entleerung von Sperma bei benachbarten Weibchen die Ovarien zum Aufbrechen gekommen seien, sind nicht bestätigt; im Gegenteil kann man oft finden, daß geschlechtsreife Medusen ihre Eier ins Wasser entleeren, die dann unbefruchtet zugrunde gehen. Eine einfache Brutpflege erfahren die befruchteten Eier und ersten Entwickelungsstadien mancher Scyphomedusen, indem sie nicht nur auf den Mundarmen der Mutter getragen werden, sondern auch eine Nahrung durch Absonderung erhalten.

Eine Vergesellschaftung zahlreicher schwimmender Individuen, Schwarmbildung, kommt vielfach vor, aber mehr zufällig ohne besondere Organisation und nur durch die für viele im gegebenen Augenblicke gleichen Umstände der Nahrungssuche, Temperatur usw. veranlaßt. Auch sind die Vorstellungen über Schwarmbildung bei den Coelenteraten, namentlich über die Dichte eines Schwarms, in vielen Fällen übertrieben, und einseitig durch die Beobachtungen an Küsten und in der Flachsee veranlaßt. Auf hoher See sind die Medusen sporadisch und überraschend gleichmäßig verteilt. Auch finden sich daselbst, namentlich in wärmeren Meeren, die verschiedenen Stadien nicht gleichzeitig, so daß plötzlich Unmengen von Larven auftauchen würden,

sondern alle Entwickelungsstadien durcheinander.

Ein Parasitismus mindestens für Raum und Bewegung, aber auch in Bezug auf Nahrung, findet zwischen verschiedenen holoplanktonischen Medusen statt, indem die einen (Cuninen) in der Magenhöhlung anderer (Geryonia, Rhopalonema und andere Cuninen) haften und von der Beute mitzehren. Fälle, wo die Medusen Vertretern anderer Tiergruppen als Wirte dienen, sind in der Auslegung verschieden; Fische und Krebse finden sich des öfteren in der Schirmhöhle, namentlich bei den größeren Scyphomedusen. Es kann dies einen geschützten Unterschlupf und Bewegungsersparnis bedeuten; es können aber auch die „geschützten“ Tiere von der Qualle selbst gefressen werden. Umgekehrt sind die Coelenteraten im festsitzenden Polypenstadium öfters Raum- und Bewegungsparasiten auf freibeweglichen Meeresbewohnern, z. B. Hydropolypen, oft in bestimmter Weise verändert, auf Fischen und auf Krabben. Das Wechselverhältnis der Aktinie, die auf einem Schneckenhaus sitzt, mit dem Einsiedlerkrebs, der letzteres bewohnt und kriechend herumträgt, ist zu bekannt, um hier noch erläutert zu werden.

Die Nahrung der Coelenteraten ist überwiegend tierisch, insbesondere sind die schwimmenden Formen mit ihrem lebhafteren Stoffwechsel Raubtiere und verzehren die kleinen Krebsformen, die im Plankton des Meeres eine so bedeutsame Rolle spielen, aber auch kleinere Fische und andere pelagische Tiere, z. B. Mollusken, die man oft in Massen in ihrem Magen antrifft. So wären die Coelenteraten als Konkurrenten der „nützlichen“ Planktonverzehrer vom rein ökonomischen Standpunkt aus eine Schädigung für den Haushalt des Meeres, wenn sie daneben nicht noch eine andere ausgleichende Rolle spielen. Der Polyp des süßen Wassers ist ein Schädiger der Fischbrut, schon durch Hautverletzung, die er ihr verursacht. Als Nahrungsquelle für andere Tiere kommen die Coelenteraten wenig in Betracht, zum Teil wegen ihrer wässerigen Gewebe, zum Teil wegen ihres Nesselschutzes. Vom Menschen gegessen werden in Japan und China einige große Quallen (eingemacht zwischen Blättern als Zuspeise, wie unsere Salzgurken). Oekonomische Bedeutung haben sonst nur die Korallen.

Zur Ernährung dienen außer geformten Stoffen den Coelenteraten auch die Salze, die aus der Umgebung in den Körper aufgenommen werden; damit ist bereits der Einfluß der unbelebten Natur berührt. Die Coelenteraten sind fast durchweg Tiere des Meeres, Süßwasserformen sind in der ungeheuren Menge der Arten und Gruppen nur verschwindende Ausnahmen: die Hydra, ferner einige Hydroidpolypen, die vom Meer durch Brackwasser in Süßwasser vordringen, ferner eine Trachomeduse, die mit geringen (kaum Species-) Verschiedenheiten in den Flüssen und Seen Innerafrikas, sowie im Yang-tse gefunden ist, und eine andere, die bisher nur aus Becken von Treibhäusern mit tropischen Wasserpflanzen bekannt wurde. Anthozoen sind überhaupt nicht im Süßwasser gefunden; von den Scyphomedusen gehen einige, wie die bekannte Ohrenqualle (Aurelia) noch in die salzärmsten Teile der Ostsee, und die nordische große Cyanea noch regelmäßig in die Fjorde und Flußmündungen; einige Rhizostomen tun dies gelegentlich auch in wärmeren Breiten, zum Teil aber wohl nur mit dem salzigen Wasser der Flut. Sonst sind alle Angehörigen der Gruppe sehr empfindlich, selbst gegen kleine Schwankungen des Salzgehaltes, und die verschiedenen Salze spielen bei ihrer vegetativen wie animalen Tätigkeit eine Rolle (siehe Abschnitt 3, Physiologie).

Das Licht wird in seiner Einwirkung gewöhnlich überschätzt; wenigstens ist seine Bedeutung mehr indirekt, indem Coelenteraten aus anderen biologischen Gründen, je nachdem Bewohner belichteter und dunkler Regionen sind und sich dadurch erst in ihren Reaktionen gegen Licht verschieden verhalten. Ein direkter Einfluß auf die Lebenstätigkeit, den Stoffwechsel, ist trotz vieler Bemühungen nicht nachgewiesen; die Regeneration der Hydroidenstöckchen, die Entwickelung von Meduseneiern, geht ebensogut im Dunkeln vor sich; für das Wachstum der koloniebildenden Hydroiden und für die Stellung ihrer Köpfchen ebenso wie für Anthozoen ist weniger der Heliotropismus, als ein negativer Geotropismus, die Abkehr von der Unterlage, maßgebend nebst anderen Einwirkungen, wie Wasserbewegung.

Für die Färbung der Tiere ist das Licht, allerdings auch nicht direkt durch Pigmenterzeugung, sondern indirekt von Einfluß, indem Tiere ihren Artgenossen kenntlich oder ihren Feinden unsichtbar gemacht werden, und zwar in der belichteten Region mit anderen Mitteln als in der Tiefe. Die Medusen der oberflächlichsten Schichten zeichnen sich durch Durchsichtigkeit, andere durch sehr lebhafte Färbungen aus, die besonders in den Gonaden hervortreten; Formen einer intermediären, aber nicht abyssalen Zone, haben öfters einen opalisierenden Glanz (geeignet, das wenige vorhandene Licht zu reflektieren?), und für die wirklichen Tiefseeformen ist das bekannte Purpurbraun charakteristisch, das als Komplementärfarbe des etwa vorhandenen grünen phosphoreszierenden Lichts der Leuchtorgane eine Schutzanpassung sein soll (ein Körper im Licht seiner Komplementärfarbe betrachtet, ver-

schwindet), wie die Durchsichtigkeit der Oberflächenformen. Auch unter den Coelenteraten selbst gibt es, wie erwähnt, leuchtende Formen sowohl unter den sessilen wie unter den schwimmenden; doch stehen, wie über die Physiologie, so auch über die biologische Bedeutung des Leuchtens, das auch bei an die Oberfläche kommenden Tieren (Solmaris, Pelagia) sehr stark sein kann, Untersuchungen noch aus.

Die Temperatur ist ein unbestritten wichtiger Faktor in den Lebensverhältnissen der Coelenteraten. Zahlreiche Untersuchungen schon beim Süßwasserpolypen beweisen, allerdings mit anderen Faktoren zusammen, ihren Einfluß auf die Fortpflanzung, auf den Wechsel zwischen geschlechtlicher und ungeschlechtlicher Vermehrung. Die Entwickelung befruchteter Eier der Medusen wird durch eine gleichmäßige höhere Temperatur beschleunigt, durch Abkühlung und Temperatursprünge dagegen verlangsamt und anormal. Auch die Reifung der Geschlechtsprodukte selbst, noch innerhalb des elterlichen Körpers, kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Tiere werden dadurch auf einem jugendlicheren Stadium, z. B. mit noch nicht ganz ausgeprägtem Kanalsystem und Schirmrand, geschlechtsreif, entleeren ihre Gonaden, können sich aber dann weiter ändern, wachsen und zum zweiten- oder drittenmal einen Schub Geschlechtsstoffe entleeren („Dissogonie"), was mehrfach zu der irrigen Aufstellung verschiedener Arten Anlaß gegeben hat. Am deutlichsten spricht sich aber der Einfluß der Temperatur darin aus, daß die Mehrzahl (nicht alle!) der Coelenteraten überhaupt nur innerhalb enger Grenzen der Thermometerskala gedeihen können („stenotherm" also gegen Schwankungen empfindlich sind). Unter den festsitzenden Formen sind hier die riffbildenden Korallen das beste Beispiel; sie gedeihen nicht unter 20^{0}, kommen deswegen auf der Erde nur innerhalb eines äquatorialen bis subtropischen Gürtels, ferner nicht unterhalb einer gewissen Tiefe vor und werden darum, wenn sie sich fossil in höheren geographischen Breiten, wie z. B. in Grönland, finden, auch als Zeugen einer Klimaänderung benutzt. Unter den freischwimmenden Formen bilden ganze Medusenfamilien in ihrer Begrenzung auf das „Warmwassergebiet" der Erde dazu ein Gegenstück, so die Geryoniden unter den Hydro-, die Rhizostomeen unter den Scyphomedusen. Andere Gruppen, Gattungen und Arten sind auf die kalten Regionen beschränkt, und beides trotz der planktonischen, manchmal sogar holoplanktonischen Lebensweise. Die Strömungen sind im Meer für die Gebiete verschiedener Temperatur maßgebend; so kommt keine einzige Quallenart nördlich des Golf- und Aequatorialstromes vor, die sich südlich davon fände und umgekehrt. Bei der Schwierigkeit des Nachweises der Strömungen mittels physikalischer Methoden hat man darum diese biologische Methode vorgeschlagen, Planktontiere und insbesondere „Quallen als Stromweiser" zu benutzen.

Damit ist die Frage der Verbreitung berührt, bei der zwischen vertikaler und horizontaler oder geographischer Verteilung zu unterscheiden ist. Es läßt sich zu ersterer trotz aller interessanten Funde der Tiefsee-Expeditionen sagen, daß weitaus die Mehrzahl aller Formen von Coelenteraten, der seßhaften, wie der planktonischen, den oberflächlichen, belichteten Schichten des Meeres angehören. Es kommen allerdings Vertreter aller Hauptgruppen auch in den Tiefen vor. Wenn auch für die planktonischen Formen nicht immer die große Tiefenangabe zutrifft, aus der das Netz heraufgezogen wurde, sondern eine Meduse auch aus der zwischenliegenden Schicht kommen konnte, so gelten doch für die festsitzenden Tiere im allgemeinen die an der Fangstelle geloteten Tiefen. Auch zeichnen sich viele schon durch ihren Habitus vor ihren an der Oberfläche lebenden Verwandten aus, so Hydropolypen durch Riesenwuchs und „Köpfchen" von mehreren Zentimetern Durchmesser gegenüber den sonst fast mikroskopischen Ausmaßen; ebenso Alcyonarien und Aktinien, die noch bis in über 5000 m Tiefe gefischt wurden. Auch die Medusen zeigen vielfach durch äußere Kennzeichen, so durch die erwähnte Purpurfärbung, ihre Herkunft aus der Tiefe an. Viele unter ihnen sind holoplanktonisch und verbringen ihr ganzes Dasein in tieferen Regionen; bei einigen Siphonophoren ist ein regelmäßiger Wechsel zwischen ganz abyssal tauchenden Geschlechtsglocken mit Eiern, aufsteigenden Larven und direkt an der Oberfläche (durch einen Segelkamm sogar über dem Wasserspiegel) treibenden erwachsenen Formen festgestellt (s. o.). Andere Tiefenmedusen sind an ein sessiles Jugendstadium gebunden, doch ist der betreffende Polyp oder das Scyphostoma nicht bekannt; letzteres kann so abweichend sein, wie das der Coronate Nausithoe, das als verzweigte Röhre in Spongien parasitiert.

Für die horizontale Verbreitung sind, wie erwähnt, in erster Linie Temperaturunterschiede maßgebend, wie sie sich durch die Strömungen ergeben. Auffällig ist, daß auch in der Tiefe trotz der annähernd gleichen Temperatur die schwimmenden Coelenteraten horizontal quantitativ nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern bis zu einem gewissen Grad den an der Oberfläche herrschenden Strömungen folgen, ohne sich damit zu vermischen.

Im übrigen hat man bei der geographischen

Verbreitung im allgemeinen, den etwas verschiedenen Möglichkeiten der aktiven und passiven Wanderung entsprechend, die seßhaften Formen anders aufgefaßt wie die planktonischen. Für letztere schien einfach nur die Temperatur maßgebend zu sein, und ihre Anordnung den bekannten Gürteln zu folgen, so daß ein Warmwassergebiet, ein arktisches und ein antarktisches (nahe verwandtes), sowie Misch- und Uebergangsgebiete unterschieden wurden. Die zirkumpolare Verbreitung arktischer Medusen, das Vorkommen von unzweifelhaft artgleichen Tracho- und Scyphomedusen im Atlantic wie im Pazific (z. B. Rhopalonema velatum, Pelagia panopyra) ist hierfür anzuführen. Für die Hydropolypen und Anthozoen hat man dagegen versucht, mehr lokale, den Küsten folgende Verbreitungsgebiete aufzustellen und solche auch noch für ihre zugehörigen Medusen angenommen; so wird für manche Hydromedusengattungen eine Art von der europäischen, eine davon verschiedene Art von der amerikanischen Küste des Atlantischen Ozeans angeführt. In vielen Fällen ist eine solche Trennung berechtigt, auch hat eine nördliche Küste eine etwas andere Polypenfauna, wie die subtropische und tropische des gleichen Kontinents; ferner gibt es Polypengruppen, die ganz lokal auf bestimmte Meeresgebiete, Buchten, beschränkt scheinen, soviel sich bei unserer heutigen Meeresdurchforschung sagen läßt. In anderen Fällen aber hat sich auch bei Polypen und Polypomedusen herausgestellt, daß eine solche Artentrennung z. B. in atlantisch-europäische und atlantisch-amerikanische, nicht stichhaltig war oder daß, wenn es sich wirklich um zwei Arten handelte, beide in beiden Gebieten je nach Wohnort oder Jahresverschiedenheiten zu finden waren. Ja, auch Artentrennungen zwischen atlantischen und pazifischen Polypomedusen haben sich des öfteren als unberechtigt herausgestellt, namentlich bei solchen, die noch sprossende junge Medusenformen aufweisen, außer den schon an und für sich sehr wirksamen Verbreitungsmitteln der Planulae und der geschlechtsreifen Medusen (Willia u. a.). Ob hierfür nicht auch neben der Verschleppung ein erdgeschichtlicher Umstand in Frage kommt, die zeitweilige Oeffnung der mittelamerikanischen Landenge, die direkte Verbindung des Pazifischen und Karibisch-Atlantischen Meeres, ist ebenfalls zu bedenken.

Dieser allgemeine Widerstreit in tiergeographischen Erörterungen, ob für die Verbreitung einer Art mehr die aktuellen Bedingungen, also Temperatur, Wanderung usw. oder die historischen, die Entstehung und Gestalt der Festländer, ausschlaggebend sei, hat auch bei diesen marinbiologischen Problemen gespielt. Gerade als die neueren Expeditionen den Nachweis erbrachten, daß die Bodenformen nicht nur lokal verbreitet zu sein brauchen, umgekehrt aber manche Schwimmformen trotz ihrer Wanderfähigkeit auf bestimmte Meere beschränkt sein können. Eine besondere Zuspitzung hat diese Frage bei der Erörterung des Problems der sogenannten „Bipolarität" der Meeresformen erfahren, d. h. der Untersuchung, ob und warum die Meeresfaunen der beiden Pole untereinander ähnlicher seien als denen der zwischenliegenden Gebiete. Die eine Anschauung nimmt hier nur die gegenwärtig wirkenden Faktoren an: die kalte Tiefsee sei ein Verbindungsweg, auf dem sich noch heute jederzeit der Austausch zwischen den ja biologisch gleichen Gebieten vollziehen könne. Die andere Anschauung benutzt einen historischen Grund die gleichen Faunenvertreter seien „Relikte" eines früher einheitlichen Verbreitungsgebietes. Für die Coelenteraten ist, soweit bei ihnen überhaupt von einer Bipolarität die Rede sein kann, die heutige Wanderung durch die Tiefsee hindurch, die den betreffenden Arten wieder ganz andere Bedingungen bringen würde, nicht anzunehmen. Ein historisches Moment ist wohl in Rechnung zu ziehen, aber weniger in Form der Relikten-Hypothese, als indem man annimmt, daß eine gleichartige Abstammung aus einer mehr einheitlichen und zusammengedrängten Warmwasserfauna zugrunde liegt. „Die kalten Polarmeere, wie die Tiefsee .... sind verschiedene Besiedelungsgebiete; sie können zwar Aehnlichkeiten zeigen wegen der gleichartigen Herkunft und der vielen gleichartigen Lebensbedingungen, müssen dies aber nicht".

Die Tiefenfauna unter den Coelenteraten ist in ihrer horizontalen Ausbreitung mindestens so universell, wie die Warmwasserfauna der Oberfläche; jedenfalls ist bei einer Reihe von Medusen Artgleichheit zwischen abyssalen Formen des Atlantischen und des Indopazifischen Gebietes festgestellt. Hierfür gilt die analoge Erklärung.

B. Unterstamm Ctenophora (Rippen- oder Kammquallen).

Die Ctenophoren sind nur insofern „Coelenteraten", als sie noch ein einheitliches Hohlraumsystem besitzen, das zu gleicher Zeit Nahrungsaufnahme, Weiterleitung der gelösten und Ausscheidung der Exkretstoffe besorgt. Die Aehnlichkeit des gallertigen Körpers mit dem der Medusen ist mehr eine Konvergenzerscheinung, die ja auch bei planktonischen Tieren ganz anderer Stämme vorkommt. Der äußere und innere Bau, Achsenverhältnisse, wie Organsysteme, ge-

webliche Ausprägung und Embryonalentwickelung der Ctenophoren sind von den eigentlichen Coelenteraten so verschieden, daß sie gesondert zu besprechen sind.

1. **Allgemeiner Körperbau.** Die Gestalt des Körpers ist ein Ovoid oder läßt sich auf ein solches zurückführen; meist mit Streckung in einer Hauptachse, die von der Mundöffnung (Mundpol) zu einem am entgegengesetzten Ende gelegenen, komplizierten Sinneskörper geht (Sinnespol). Von diesem nach dem Mundpol zu ziehen in meridionaler Richtung acht „Rippen", deren jede aus einzelnen horizontal aufeinander folgenden Wimperplatten besteht. Diese acht Rippen sind am Querschnitt nicht genau noch nicht erreicht; die Enden der Achsen sind nicht verschieden, so daß ein Oben und Unten und infolgedessen ein Rechts und Links unterschieden werden könnte. Es ist infolgedessen auch nicht angebracht, von Transversal- und von Sagittalachse zu reden, um so weniger, als diese Benennungen wechselnd bald für die eine, bald für die andere Achse von den verschiedenen Autoren gebraucht worden sind, sondern es ist geraten, die Achsen nach den in sie hauptsächlich fallenden Organen zu benennen; denn auch die inneren Organe richten sich genau nach diesem biradialen Bauplan. Von der Mundöffnung ausgehend, zeigt der erste Teil des Gastrokanalsystems, Schlund oder Magen

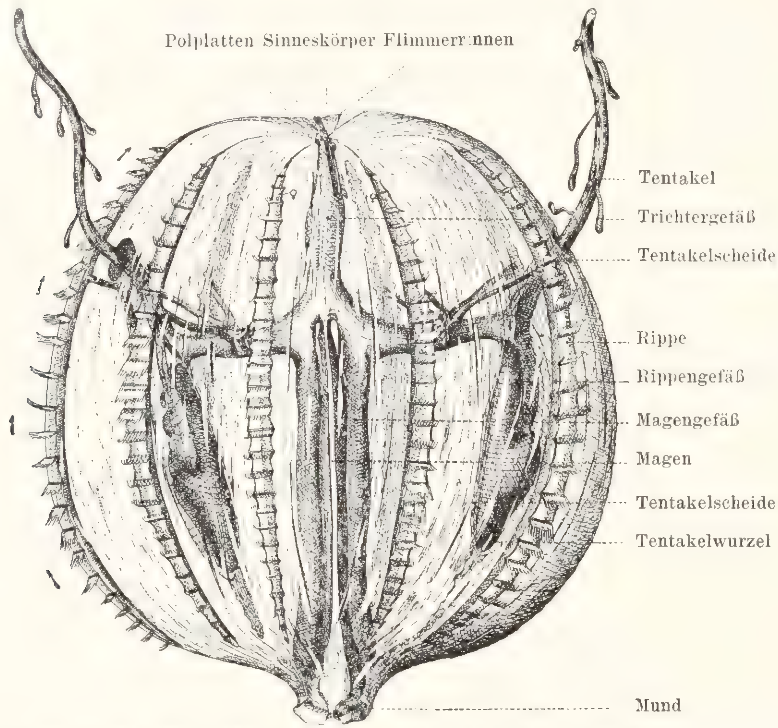


Fig. 42. Pleurobrachia pileus (Fabr.). Aus Kükenthal, Praktikum. Die Pfeile geben die Schlagrichtung der Ruderplättchen an.

radiär verteilt, sondern zu je zweien etwas genähert; ferner befinden sich an zwei entgegengesetzten Seiten bei fast allen Ctenophoren Tentakel, meist in einer Einsenkung angebracht. Bereits dadurch, wie auch aus dem Querschnitt des Körpers, der meist nicht kreisrund, sondern in einer Richtung stark komprimiert ist, ergibt sich die Verschiedenheit der auf der Hauptachse senkrecht stehenden Ebenen. Der Körper ist nicht mehr radiär gebaut, sondern biradial oder zweistrahlig symmetrisch. Eine wirkliche Bilateralsymmetrie ist aber damit genannt, sich als nicht kreisrund, sondern seitlich komprimiert und seine größte Ausdehnung liegt in einer Ebene, die senkrecht steht auf der, die die beiden Tentakel verbindet. Auf diesen Schlund folgt der Hauptteil des inneren Gastralsystems, der sogenannte Trichter, der in seiner Hauptlängsausdehnung mit der Tentakelebene zusammenfällt. Man hat sich daher gewöhnt, von einer Tentakel- oder Trichterebene und von einer Magenebene zu sprechen. Der Trichter setzt sich dann in ein System komplizierter Kanäle fort, die die Gallerte durchsetzen. Sie können

bei erwachsenen Tieren anastomosieren und wirr erscheinen, zeigen aber doch eine ganz bestimmte, namentlich in den Larvenzuständen hervortretende Anordnung, ebenfalls dem biradialen Bauplan entsprechend. Nach dem Sinnespol zu geht ein kurzer aufsteigender Kanal, der sich zweimal gabelt, um dann mit vier Erweiterungen (Exkretionsampullen) zu enden. Von diesen sind je zwei übers Kreuz gestellt, blind geschlossen, je zwei münden nach außen. Ein weiteres Paar von Kanälen zieht, den Magen begleitend, vom Trichter herunter zum Mund. Außer diesen auf- und absteigenden Kanalästen gehen nun vom Trichter noch horizontale Kanäle aus, und zwar je ein Hauptast direkt nach der Tentakeleinbuchtung zu, wo eine Zweigabelung eintritt, und ferner zwei Seitenäste, die sich ebenfalls wieder an der Peripherie zweigabeln, so daß durch sie acht den erwähnten Rippen folgende Kanäle entstehen.

2. Histologie. Die gewebliche Ausbildung im Gastrokanalsystem ist ziemlich einförmig. Die Zellen im sogenannten Magen gleichen noch denen der äußeren Haut, tragen wie diese einen Wimperbesatz, nur sind sie meist kleiner. Zur Oberflächenvergrößerung dienen vier Längswülste, in denen der drüsige Charakter der Zellen ausgeprägter ist wie sonst. Der ganze Abschnitt, der am Mund durch einen Schließmuskel verengert werden kann und gegen den auch der darauffolgende Trichter durch einen ebensolchen Schließmuskel sich abgrenzt, dient, wenn er auch morphologisch als Schlund angesprochen wird, doch physiologisch der eigentlichen Verdauung. In den Trichter und die von ihm ausgehenden Kanäle gelangen nur die im Schlund bereits mehr oder minder gelösten Stoffe. Die Entodermzellen sind flach, mit einer aus verschmolzenen Cilien entstandenen größeren Geißel versehen; es sind keine „Nährmuskelzellen" wie bei den echten Coelenteraten vorhanden, vielmehr stammt die unter dem Epithel befindliche zarte Muskulatur aus dem „mesodermalen" Füllgewebe. In den vom Trichter ausgehen-

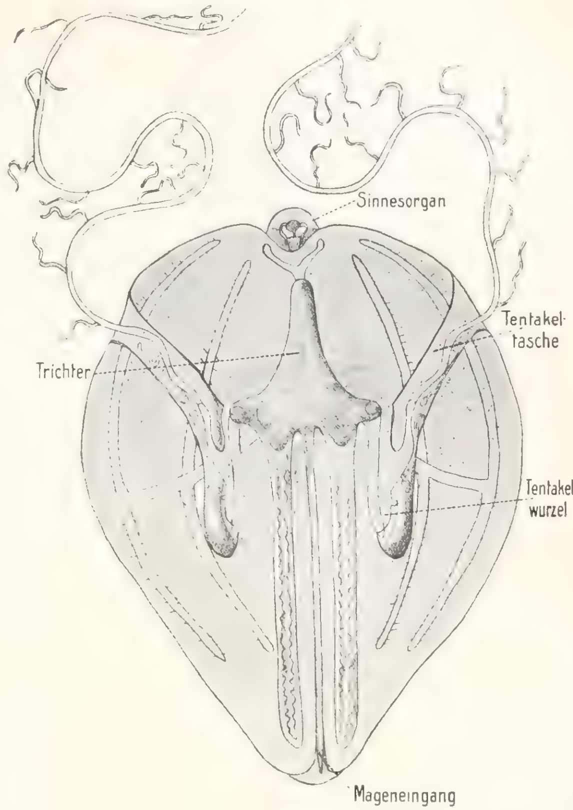


Fig. 43. Schematischer Längsschnitt eines Ctenophors. Nach Delage.

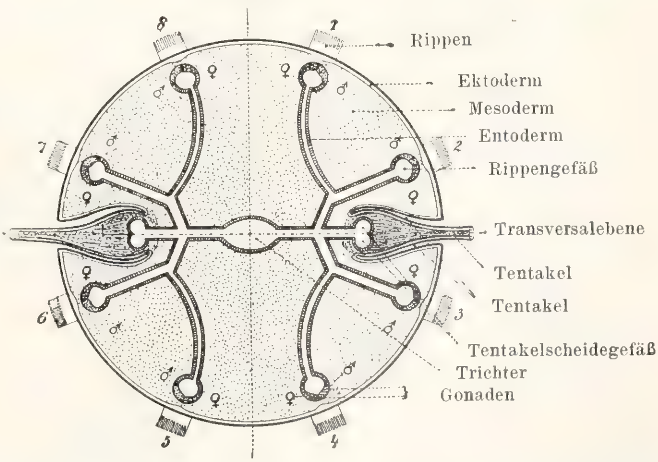


Fig. 44. Pleurobrachia pileus. Kombinierter Querschnitt in der Höhe der Mündungen der Tentakelscheiden. Aus Kükenthal, Praktikum.

den Kanälen befinden sich zwischen den gewöhnlichen Zellen nach der Gallerte zu eigentümliche Differenzierungen, die „Stomata", d. h. Unterbrechungen, die regelmäßig von einem doppelten Kranz von Zellen umgeben sind (Fig. 46). Diese „Zellrosetten" tragen besondere Geißeln, die größeren nach der Gallerte zu schlagend, die kleineren nach dem Hohlraum des Kanals zu. Die meridionalen Kanäle haben nur auf der axialen Seite ihres Querschnittes einen solchen Belag flacher Zellen mit Stomata dazwischen. Die abaxiale, nach dem äußeren Ectoderm zugekehrte Wand ist dagegen hoch zylindrisch, und die beiden seitlichen Wände, selbst verschwindend dünn, bergen die Gonaden. Diese Gonaden liegen nicht innerhalb der Entodermzellen, sondern unter ihnen, also sub- und nicht basiepithelial (Fig. 47). Die Urgenitalzellen kommen aus dem Füllgewebe von „mesodermalen" Zellen, die nach Differenzierung der Ecto- und Entodermzellen übrig geblieben sind, gehören also auch hier keinem dieser Keimblätter an, sondern sind ein indifferentes Material. Die Ctenophoren sind Zwitter, und zwar finden sich in jedem Kanal beiderlei Geschlechtsstoffe, die Eier an der einen, die Spermien an der anderen Wand, in ganz regelmäßiger Anordnung abwechselnd, so daß an den einander zugekehrten Seiten je zweier Kanäle die gleichen Geschlechtsprodukte vorhanden sind.

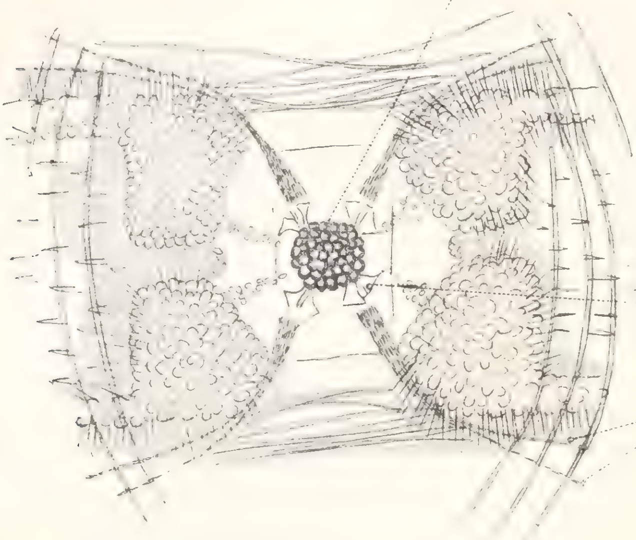


Fig. 45. Sinnespol einer Ctenophore (Eucharis). Nach Chun. Von oben (aboral) gesehen.

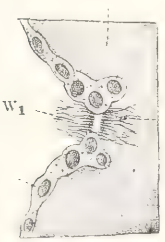


Fig. 46. Beroe ovata, Porus einer Schlundröhre (Wimperrosette). Nach R. Hertwig. Ent Enteroderm, w_1 innerer, w_2 äußerer Wimperkranz, en Enchym.



Fig. 47. Schnitt durch Randgefäß mit männlicher und weiblicher Gonade. Etwas schematisiert. Nach R. Hertwig.

Das Ectoderm bildet eine Lage besonderer Drüsenzellen, welche die sogenannten „Glanzkörper" nach außen absondern, manchmal in einheitlicher Lage stehend, manchmal durch intermediäre Zellen getrennt. Bei der Ansicht von außen erscheint im Ectoderm eine doppelte Felderung, eine engere, den Drüsenkörnchen und eine weitere, einem subepithelialen Faserplexus entsprechend; denn es finden sich im Ectoderm außer den Drüsenzellen auch Sinnes- und Nervenzellen. An den Rippen

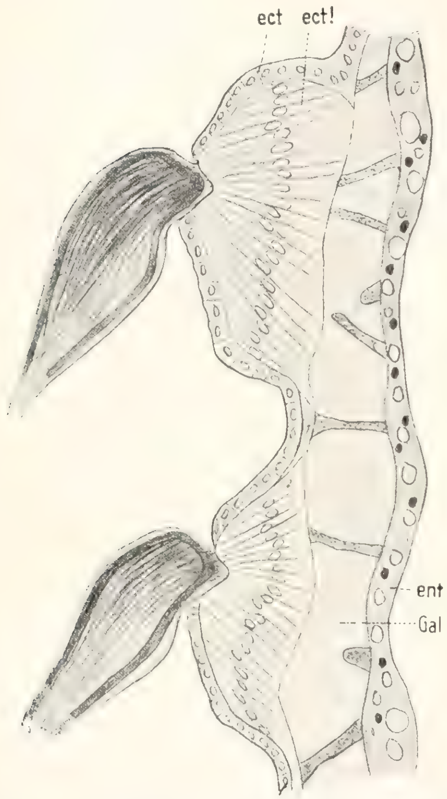


Fig. 48. Schnitt durch 2 aufeinander folgende Wimperplättchen. Nach Hertwig und Delage.

zeigen die gewöhnlichen Ectodermzellen einen schroffen Absatz gegen die hochzylindrischen Polsterzellen, die die einzelnen Plättchenreihen bilden. Jede dieser, auch „Paletten" oder „Wimperepaulettes" genannt, besteht aus solchen Zellen mit verschmolzenen, einheitlich schlagenden Cilien. Nach oben setzen sich die Plättchenreihen in einfachere Streifen von stark bewimperten Zellen fort; je zwei vereinigen sich so, daß sie zu vieren nach dem Grund des Sinneskörpers zu zusammenlaufen (vgl. Fig. 45). Dieser Sinneskörper, Statocyst, ist sehr kompliziert gebaut, aber durchaus aus ectodermalen Elementen zusammengesetzt. Die gallertige Mesoglea schafft ihm durch eine Einsenkung nur den Platz. Die Cilien der Randzellen bilden, gegenseitig verlötend, eine Decke über dem ganzen Organ, die nur am Ciliengrund acht kleine, dem allgemeinen Bauplan entsprechende Oeffnungen zeigt. Darunter zeigen sich vier interradiale Spangen oder Federn, ebenfalls aus verschmolzenen Cilien entstanden, die zu weiter innenliegenden Zellen gehören und nach innen konvergieren, ohne sich ganz zu vereinen. Diese tragen den eigentlichen Statolithen, ein Konkrement mit mosaikartiger Oberfläche, infolge seiner Zusammensetzung aus den Produkten vieler Zellen; die Zellenhäute selbst sind noch als zarte Lamellen kenntlich. Außen vom Grund der Federn, gehen die vier erwähnten Cilienstreifen aus, die sich dann zweigabelnd zu den acht Rippen begeben, deren Wimperschlag die Fortbewegung des Körpers vermittelt. Es besteht also eine direkte Verbindung zwischen Sinnesorgan und motorischen Apparaten. Zwei Wimperbezirke ganz anderer Art und Verwendung liegen senkrecht zur Hauptausdehnung dieser Cilienstreifen, die sogenannten „Polfelder", die einen Wasserstrom nach und von der kleinen Höhle des Statocysten unterhalten sollen.

Am Tentakelapparat, der zum Ergreifen der Beute dient, kann meist eine tiefe ectodermale Tasche vom eigentlichen Tentakel unterschieden werden. In der Tasche befindet sich am Epithel ein Muskelbelag von annähernd zirkulärer Anordnung; der Tentakel kann gänzlich in die Tasche zurückgezogen werden. Die Ausmündung der Tasche findet sich jederseits im aboralen Teil des Ctenophors, etwa in $^1/_3$ Höhe, die Taschenhöhle selbst geht aber in axialer Richtung nach innen tief bis zum Schlund herein. Der eigentliche Tentakel zeigt meist kleine Fortsätze (Zweiglein oder Tentillen), die nur auf seiner oberen (oralen) Seite liegen, durch die Spiraldrehung des Tentakels jedoch nach allen Seiten gekehrt erscheinen. Am Tentakel wie an seinen Fortsätzen können drei Hauptschichten unterschieden werden: ein äußerstes Epithel mit besonderen Greif- oder Klebzellen (Colloblasten), einer Zellsorte, die den Ctenophoren eigentümlich ist (s. u.), eine Muskulatur in Längsanordnung, und ein Achsenstrang. Die Anheftstelle des Tentakels am Taschengrund wird als eigener Teil, sogenannte „Tentakelwurzel", unterschieden, weil sie eine besondere Struktur dadurch hat, daß sich hier die Bildungsstätte für die auf dem Tentakel befindlichen histologischen Differenzierungen befindet, und weil diese Stelle dann gegen den herausragenden Tentakel eingestülpt erscheint (Fig. 49).

Es lassen sich an der Wurzel zwei seitliche und ein mittlerer Streifen von Bildungsgewebe unterscheiden, deren Produkte beständig auf den Tentakel nachrücken, wo sie außen verbraucht werden. Der Tentakel würde also ohne diesen Nachschub von „embryonalem“ Zellenmaterial im Lauf seiner Tätigkeit immer mehr verkürzt werden, während er in Wirklichkeit seine Länge beibehält. Die beiden seitlichen Streifen der Tentakelwurzel (vgl. Fig. 49) zeigen die Greifzellen in jugendlichem Stadium; darunter liegen für jeden Tentakel zwei dünne entodermale Gefäße. Der mittlere Streifen zeigt in einer kielartigen Wucherungszone die Bildungsherde für die Muskulatur, ebenfalls symmetrisch gelagert, nach außen rechts und links an ihre Verbrauchsstätten gehend, median und innen sich zum eigentlichen Bildungsherd vereinend. In der Mitte eingeklemmt liegt ein Herd für das Bindegewebe und die gallertige Stützsubstanz. Die Herkunft dieser vereinigten Herde ist weder auf Ecto- noch auf Mesodermzellen im gewöhnlichen Sinn dieses Wortes zurückzuführen, sondern auf bestimmte Mikromeren, die sich schon früh in der Furchung durch Lage und Aussehen von ihren Schwesterzellen unterscheiden, welche die Wimperplatten und das übrige Ectoderm liefern (s. u.). Die Greifzellen sind im ausgebildeten Zustand zweiteilig und zeigen ein Axialfilament, mit Spiralfaden, sowie eine drüsige Kuppel, die die Anheftung an das Beutetier bewerkstelligt, währenddem der Axialfaden den Zusammenhang mit dem ergreifenden Tentakel wahrt. Die Entwickelung eines solchen mikroskopischen Greifapparates erfolgt durch Teilung einer Zelle in Zellgruppen, deren jede wieder sechsteilig erscheint, und zwar lassen sich sechs Spiralfadenzellen und sechs Körnchenmäntel (bei letzteren allerdings oft nur ein Kern) unterscheiden. Also sind die beiden Teile des Greifapparats auch der Entstehung nach getrennt.

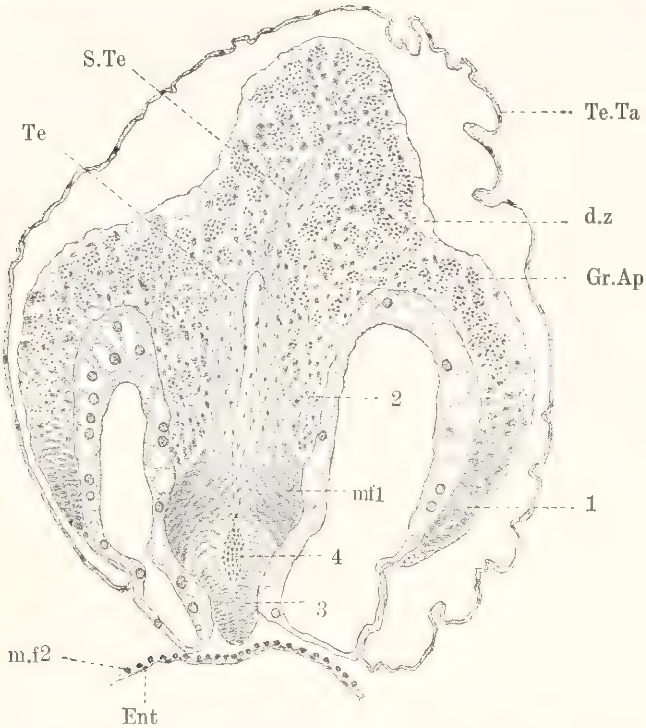
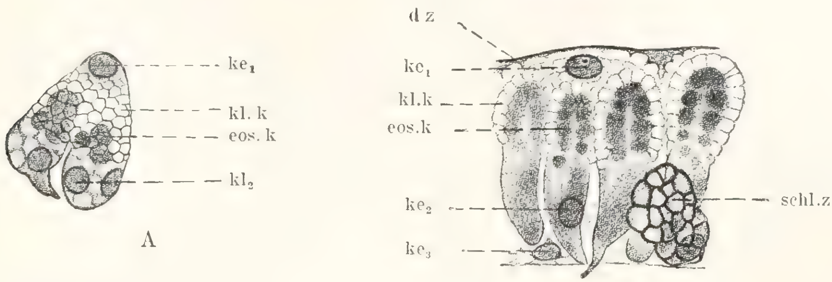


Fig. 49. Cydippe. Aus K. C. Schneider, Vergleichende Histologie. Querschnitt durch eine Tentakelwurzel. Ent Enteroderm der Schlundröhre; die beiden Tentakelröhren sind nicht bezeichnet; Te.Ta Tentakeltasche, S.Te Achse eines Seitententakels, Te Achse des Tentakelstamms, Gr.Ap junge Greifapparate, dz Deckzellen (blasiges Füllgewebe; besonders reichlich bei 2), m.f1 angelegte Muskelfasern des Tentakels, m.f2 subepitheliale Muskelfasern der Schlundröhre, 1 Bildungsherd der Greifapparate, 3 der Muskulatur, 4 des zentralen Bindegewebes.

Für das Bildungsgewebe der mittleren Körperschicht, der Gallerte und der darin befindlichen Zellen, läßt sich mit noch größerer Sicherheit wie oben bei der Tentakelwurzel aussagen, daß es von eigenen, bereits in der frühen Furchung kenntlichen Zellen sich herleitet, die darum auch als besondere Keimschicht, „Mesoderm“, unterschieden werden. Außer den Binde- und Lymphzellen sind namentlich die Muskelfasern hier von Bedeutung. Epithelmuskelzellen wie bei den eigentlichen Coelenteraten gibt es hier nicht; die Faser liegt immer unabhängig von der Epithelzelle, auch wenn sie in manchen Fällen den Epithelien in größerer Anhäufung direkt anliegen. So gibt es unter dem Ectoderm tangential, in der Längsrichtung verlaufende Fasern, und unter dem Entoderm tangential zirkuläre Fasern, letztere für Schließmuskeln am Trichter usw. Die Mehrzahl der Fasern verläuft aber in der Gallerte selbst, radial, allerdings zerstreut, niemals zu Bündeln vereinigt. Dies sind die Elemente, die zur Kontraktion

des Gesamtkörpers, zur Zurückziehung der Paletten und zur Erweiterung der Gefäße als Antagonisten der Schließmuskeln dienen. Auch histologisch lassen sich zweierlei Muskelzellen unterscheiden: a) die einzelligen subepithelialen; die ganze Faser besteht aus Fibrillen mit einem anliegenden Kern; sie sind aus „quergestellten Zellreihen" durch einen komplizierten Umbildungsprozeß entstanden. Auch die Muskelzellen des Tentakels sind hierzu zu rechnen; b) die Parenchymmuskelzellen, vielkernig, mit wenig Fibrillensubstanz und meist baumförmig verästelt.



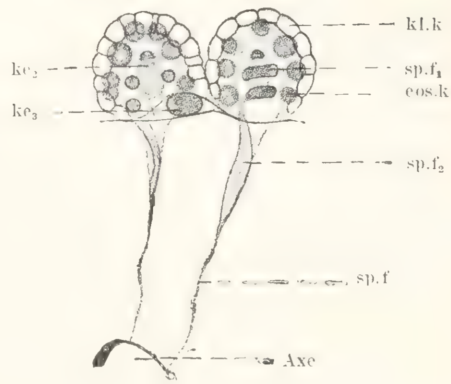


Fig. 50. Beroë ovata, Bildung der Greifapparate, A jüngstes, C reifes Stadium. ke_1 Kern der sechs Klebeschalen, ke_2 Kern einer Faserzelle, ke_3 Kern einer Füllzelle, welche die Lücken zwischen den Greifapparaten ausfüllen, dz Deckzelle des Epithels, das abgestoßen wird, schl z Schleimzelle, kl.k Klebekörner, eos.k eosinophile Körner (Gittkörner?), sp f_1, $_2$, $_3$ Spiralfaser ($_1$ innerhalb des Klebemantels, $_2$ unterhalb desselben, $_3$ dünne Muskelfaser, die sich an die Tentakelachse ansetzt). Aus K. C. Schneider. Vergleichende Histologie.

Ihrer Lage nach können die Urgeschlechtszellen auch hier beim Mesoderm genannt werden. Sie lassen sich aber ebenfalls auf besondere auch von den erwähnten ersten Mesodermzellen verschiedene Furchungszellen zurückführen.

3. Physiologie. Bei der Physiologie der Ctenophoren hat man bisher die Verdauungsvorgänge sehr wenig berücksichtigt. Man weiß, daß die eigentliche Verdauung im Schlund vor sich geht, daß dieser also wie ein Magen funktioniert, und schließt aus einigen Beobachtungen, daß die Verdauung intrazellulär geschehe. Daß die Stomata der Kanäle nur die Aufgabe der Zuleitung von gelösten Stoffen ins Füllgewebe und von da auch zu den Organen der äußeren Körperfläche hätten, ist ebenfalls nur erschlossen und nicht durch Experimente sicher bewiesen. Vielleicht geschieht die Ausscheidung von Stoffen auch durch solche Wimperapparate, und nicht bloß an den erwähnten Teilen des Trichters. Auch über die animalen Funktionen bestehen bei den Ctenophoren noch vielfache Streitpunkte, so über die Rolle eines besonderen Nervensystems. Das Sinnesorgan am Scheitel ist jedenfalls kein Nervenzentrum, sondern, wie die Randklöppel der Medusen, ein Ort der Nervenerregung, deren motorischer Effekt dann die Bewegung der Ruderplättchen ist. Es wird aber bestritten, daß die Leitung hierzu nervöser Natur sei. Die acht Cilienstreifen, die von dem Zentralorgan nach den Wimperplatten führen, seien nicht nervös, sondern rein epithelial, der Reiz pflanze sich von Zelle zu Zelle fort. Auch zwischen einzelnen Paletten wird in manchen Fällen eine nervöse Leitung geleugnet und nur eine solche durch Wimperzellen angenommen. Nach allen genaueren Untersuchungen aber sind in der Gallerte nervöse Elemente nachweisbar und ist auch insbesondere ein subepithelialer Plexus von Nervenfasern mit den hierfür üblichen Färbungsmethoden deutlich darstellbar; ferner können die Experimente kaum anders gedeutet werden. Normal schlagen die Plättchen nacheinander, auch meist zwei

Reihen gleichzeitig. Bei manchen Arten macht der Reiz dann bei einer ausgeschalteten Palette Halt, bei anderen Arten kann er aber über die betreffende Stelle hinweg zur nächsten Palette und weiter gehen. Mechanische, thermische und chemische Reize werden vom Außenepithel aus empfunden. Eine einfache Durchdringung der Membran ist hierbei nicht anzunehmen, denn vom Magen und vom Entoderm aus ist eine solche Beeinflussung nicht möglich. Mechanische schwache Reize können bei normaler Erregbarkeit die autonomische Tätigkeit der Plättchen hemmen, bei erhöhter Erregung aber steigern, wie dies starke mechanische Reize stets tun. Die Empfindlichkeit steht in einem gewissen Verhältnis zu der chemischen Zusammensetzung des Seewassers und ist insbesondere den Kalksalzen proportional. Die Bewegung wird vom Statocysten reguliert, die Rhythmik der Plättchen wird nach Ausschneiden des Sinnespols gestört, aber nicht das Schlagen an sich, das nach kurzer Pause wieder eintritt.

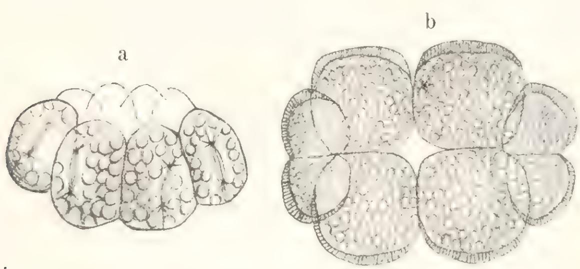


Fig. 51. 8-Zellenstadium, a seitlich, b von oben.

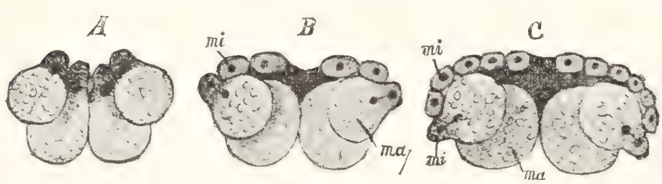


Fig. 52. Drei spätere Furchungsstadien eines Ctenophoreneises. ma Macromeren, mi Miceomeren. Aus Lang, vergleichende Anatomie.

Die besondere Rolle des Statocysten als Gleichgewichtsorgan ist so zu denken, daß, wenn sich das Tier in senkrechter Achsenstellung, mit dem Statocysten nach oben bewegt, der Statolith auf alle vier Federn gleichmäßig drückt; wenn sich das Tier dagegen neigt, mehr auf die einen oder anderen. Die betreffenden, auf der gleichen Seite liegenden Plättchenreihen werden dann mehr erregt und durch deren kräftigeres Schlagen wird das Gleichgewicht wieder hergestellt. Es gibt zwei Gleichgewichtslagen, eine passive, mit dem Mund nach oben, eine aktive, mit dem Sinnespol nach oben; letztere ist aber keine Ruhelage, sondern nur in der Erregung möglich, durch aktive Bewegung der Plättchen, da das Tier im allgemeinen schwerer wie Wasser ist. Auch die Phosphoreszenz ist an die Plättchen gebunden und erscheint nur an lebenden Tieren oder an überlebendem Material von Paletten, nicht in der Gallerte. Umgekehrt aber braucht das Schlagen an und für sich noch nicht die Phosphoreszenz zu erzeugen. Auch mechanische Reize beschleunigen das Auftreten der Phosphoreszenz, können sie aber nicht allein hervorrufen. Die Leuchtkraft scheint von der Erzeugung einer bestimmten Substanz abzuhängen, oder von deren Zerlegung, die als Lichtenergie sichtbar wird.

4. Entwickelung. Die Entwickelung der Ctenophoren hat insofern ihre Besonderheiten vor der der echten Coelenteraten, als im Zusammenhang mit dem holoplanktonischen Leben hier die Individualität des Keimes vom Ei bis zum Erwachsenen dieselbe bleibt, niemals eine Sprossung stattfindet, ferner insofern, als das Ei einen ganz bestimmten Bau, eine Lagerung verschiedener Plasmasubstanzen in bestimmter Orientierung zur Achse aufweist. Die Furchung verläuft infolgedessen nicht regellos, wie bei den Coelenteraten, sondern es hat jede Furchungszelle von vornherein eine bestimmte Beziehung zum Aufbau des zukünftigen Körpers und zur Lagerung der Organsysteme. Durch zwei aufeinanderfolgende meridionale Teilungen entstehen vier gleichgroße Zellen, durch eine weitere ebenfalls meridionale Teilung werden es acht, die aber nicht ganz gleich groß sind und auch nicht ganz gleichmäßig liegen; vielmehr schon die Architektur des erwachsenen Ctenophorenkörpers als Bildner von dessen Oktanten wiederspiegeln, die ja auch zu je vier bestimmten Ebenen angeordnet sind (vgl. Fig. 51b mit Fig. 44). Wir haben eine sogenannte determinierte Furchung vor uns, wie auch Experimente beweisen, bei denen nach Ausschalten der einen oder anderen Zellen der betreffende Oktant oder entsprechende Anteil nicht gebildet wird. Von den acht ersten Zellen schnüren sich dann durch eine in allen gleichmäßig vor sich gehende äquatoriale Teilung apikalwärts acht viel kleinere Zellen, die sogenannten Mikromeren, ab, die das Haupt-

anlagematerial des Ektoderms, resp. der Rippen darstellen (Fig. 52). Die acht zurückbleibenden Zellen dürfen aber nicht als Entoderm bezeichnet werden, sondern nur indifferent als Makromeren, denn sie lassen durch Abschnürung noch weiteres Mikromerenmaterial aus sich hervorgehen, das zum Teil ebenfalls Ectoderm, zum Teil besonderer Natur ist. Durch die Abschnürungen und Weitervermehrung der erstgebildeten Mikromeren entsteht zunächst ein vielzelliger offener Ring, dann eine Haube von Ectodermzellen, die den Makromeren aufsitzt. Zwischen beiden Zellsorten lassen sich in Kreuzform, den zwei Hauptrichtungen entsprechend, besondere Zellgruppen unterscheiden, die als Mesoderm ange-

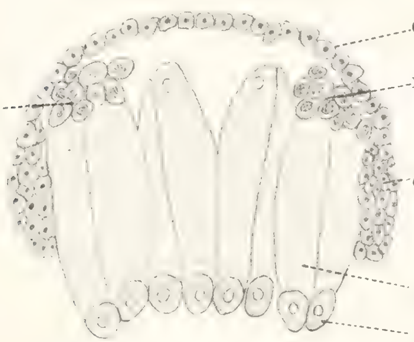


Fig. 53. Ganz schematischer Längsschnitt. Mesoderm- (mes) und Entodermbildung.

sprochen werden können. Das Zellmaterial der einen Kreuzschenkel liefert hauptsächlich die erwähnten Bildungsherde am Tentakelgrund, also besonders Muskulatur, das Material der anderen besonders die Genitalzellen und ferner andere mesenchymatöse Elemente. Die Makromeren können nunmehr als Entoderm angesprochen werden, denn andere Zellvermehrungen und Abschnürungen, die besonders an ihrem vegetativen Pol sattgefunden haben, liefern nicht, wie man früher glaubte, das erwähnte Mesoderm, sondern kleinere Zellen des Urdarms; es entsteht eben jetzt innerhalb der entodermalen Elemente die Arbeitsteilung in ein peripheres eigentliches Entodermmaterial und in zentral zurückbleibende dotterreichere Zellen, die als Nahrung dienen und dann zerfallen.

Die Ectodermhaube wächst immer weiter herunter bis zum vegetativen Pol und bildet dann, sich gegen die Entodermzellen einstülpend, die Anlage des späteren Magens. Die äußeren Zellen erhalten eine Bewimperung, die bereits an einigen meridionalen Stellen verstärkt erscheint. Solche Larven kommen dann außerhalb der die Eier zuerst umgebenden Gallerthülle frei im Plankton vor. Eine innere (mesodermale) Gallerte ist an ihnen auffallenderweise noch nicht entwickelt. Sie zeigen nach Schichten und nach Radien gesondert das Zellmaterial für die verschiedenen Organe des Ctenophorenkörpers.

Bei der Weiterentwickelung wird zunächst im gastralen System durch das Hineinwachsen des ectodermalen Magens der eigentlich entodermale Teil in die Tiefe gedrückt. Er ist dann aus einem Konglomerat von ehemaligen Makromeren (Freß- und Nahrungszellen) zu einem richtigen Hohlraum mit epithelialer Wandung geworden, zum Trichter. Dieser zeigt bereits die Architektonik des Ctenophorenkörpers, indem sein Querschnitt in einer Ebene bedeutend größer ist, und indem er sich in vier den Quadranten entsprechende, zu je zweien genäherte Taschen auszieht. Nunmehr tritt auch die Abscheidung der Gallerte ein und damit die Weiterbildung dieser vier ursprünglich weiten Säcke zu acht engeren Kanälen. Der Trichter bleibt in einer Richtung komprimiert als zentraler Hohlraum zurück, von dem dann bei Weiterentwicklung des Entodermalsystems und mit

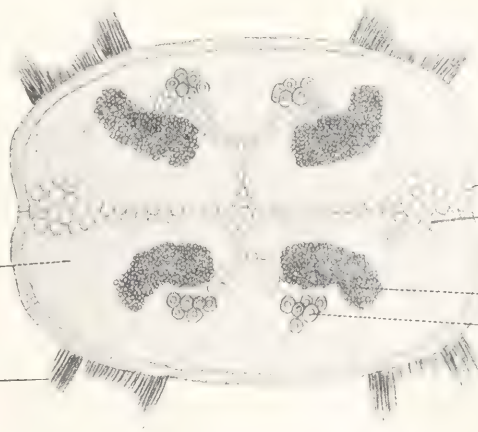


Fig. 54. Schematischer Querschnitt eines Ctenophorenkeimes. Im Mesoderm die Kreuzschenkel mit zukünftiger Muskulatur und mit Geschlechtszellen (bereits ♂ und ♀ erkennbar).

der Streckung des Gesamtkörpers die erwähnten einzelnen Kanäle abgehen. Die Urgenitalzellen liegen, entsprechend ihrer früheren Absonderung von Blastomeren ganz bestimmter Radien, auf den beiden Längsseiten des Larvenkörpers verteilt, aber nicht mehr in

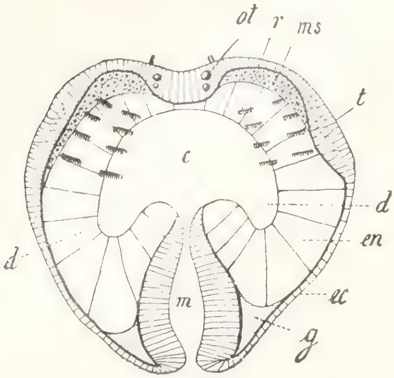


Fig. 55. Schema eines Ctenophorenembryos zur Zeit der Bildung der Entodermsäcke. Sämtliche Organe im transversalen Durchschnitt; nur die Anlage der Wimperplättchen r entspricht der Oberflächenansicht. ot Otolithen, t Anlage des Tentakelapparates, ms Mesoderm, en Entoderm ec Ectoderm, g Gallerte, m Magen, c zentrale Darmhöhle, d Divertikel derselben (Anlage der Entodermsäcke). Aus Korschelt und Heider, I. Teil.

einer einheitlichen Masse, sondern bereits in je vier Strängen, die auch männliches und weibliches Zellenmaterial abwechselnd zeigen, jedoch nicht in einer Verteilung wie später an den Kanälen (Vgl. Fig. 54 und 47). Das in der entgegengesetzten Achse stehende Zellenmaterial bildet dann am Grund einer beiderseitigen Tascheneinstülpung die Anlage der Tentakelmuskulatur, so daß wir hier auch von einem Ectomesoderm reden können.

Die übrigen dem Ctenophorenkörper eigentümlichen Organe sind rein ectodermaler Herkunft. Die Wimperpaletten sind ein verstärkter Rest des allgemeinen Wimperkleids der Larven. An vier biradiär symmetrisch liegenden Feldern erscheinen diese Wimpern besonders stark, wie dicke Geißeln. Jedes dieser Felder teilt sich dann ganz entsprechend der vorerwähnten Teilung des Trichters und seiner Taschen, in zwei weitere; die Geißeln verschmelzen an dieser Stelle zu einer festeren Platte und auf diese Weise sind die acht ersten Paletten oder Kämme gebildet. Sie stellen nur den Anfang je einer Reihe dar, indem sich von diesem Stadium an bei den meisten Ctenophoren der Körper in der Richtung der Hauptachse oral-aboral ausdehnt, und damit ganze meridionale Reihen solcher Paletten angelegt werden Auch das Sinnesorgan am Scheitel zeigt in der Entwicklung deutlich seine Entstehung aus modifizierten Geißeln, resp. deren Zellen. Sehr starke Wimpern verschmelzen an vier interradialen Stellen zu den elastischen Federn; auch die auf diesen ruhenden Konkremente werden von besonderen Zellen ausgeschieden, die dann herausrücken. Ebenso leitet sich das überwölbende Dach von verschmolzenen Zellfortsätzen oder Geißeln her.

Hiermit sind die hauptsächlichsten Züge des Ctenophorenkörpers erreicht (sog. Mertensiastadium), und weitere Fortschritte treten dann höchstens noch im Kanalsystem ein, indem die Kanäle noch in einigen Fällen anastomosieren und auch komplizierte Netze bilden. Zur Bildung einer Entodermlamelle wie bei den Medusen, kann es jedoch hier nicht kommen, denn trotz der immer reichlicheren Gallertabsonderung fehlt das andere Moment zur Bildung einer solchen Lamelle, nämlich die Abflachung, die für den Medusenschirm charakteristisch ist, und darum breiten sich Kanäle und Gallerte in jeder Richtung des Raumes aus. Andere Ctenophoren leiten sich vom Mertensiastadium durch einseitiges Wachstum in einer Ebene, statt in der Hauptachse ab, wie der bandförmige Cestus, so daß hier nur vier Plättchenreihen entstehen; bei anderen tritt auch eine weitgehende Rückbildung infolge der Lebensweise ein. So haben wir am Grund flottierende (Coeloplana) und auch kriechende Formen (Ctenoplana), letztere mit rudimentären, erstere überhaupt ohne Plättchen. Ferner gibt es sogar eine parasitische (Gastrodes) und eine festsitzende Form (Tjalfiella). So wenig wie diese mit ihrem durchaus ctenophorenartigen Bau in Symmetrieebenen, Kanalsystem, Tentakeln einem Polypen zu vergleichen ist, ebensowenig können die am Grund lebenden Formen als direkte Uebergänge zu den Plattwürmern gedeutet werden. Sie sind vielmehr ebenfalls typische, nur durch die Lebensweise umgeformte Ctenophoren; die ganze Gruppe aber nimmt durch die Präzisierung der Radien, durch die Ausbildung einer mesodermalen Keimschicht, durch die determinierte Furchung eine Sonderstellung gegenüber den echten Coelenteraten ein. Diese haben aber wieder ihrerseits vielfach Charaktere entwickelt, die bei den Ctenophoren überhaupt nicht zur Ausbildung kommen. So käme man dazu, vom phyletischen Standpunkt aus die echten Coelenteraten, die Cnidarier, als einen Seitenzweig im Tierreich auffassen, währenddem die Ctenophoren der allgemeinen Stammreihe näher liegen.

5. System. Unterstamm Ctenophora.

I. Klasse Tentaculata oder Filictenida, Ctenophoren mit mehr oder minder ausgebildeten Tentakeln.

1. Ordnung Cydippidea, mit rundem oder ovoidem Körper, mit zwei zurückziehbaren Tentakeln und tiefer Tasche, Kanäle in typischer Weise entwickelt, meist mit blindem Ende.

Familie Mertensidae, Körper etwas in der Trichterebene komprimiert. Gattung: Tinerfe.

Familie Callianiridae, Körper drehrund in 2 bis 4 Flügel verlängert. Gattung: Callianira.

Familie Hormiphoridae, Körper drehrund. Gattung: Cydippe = Hormiphora.

Familie Ganeshidae, abweichend nur durch ihr anastomosierendes Kanalsystem, sonst wie vorige. Gattung: Ganesha.

2. Ordnung Lobata, Körper seitlich komprimiert, zwei große Mundflügel in der Querrichtung dazu, am apikalen Pol vier Fortsätze (Auricula), meridonale Kanäle mit den Schlundkanälen anastomosierend, Tentakel nicht zurückziehbar, sondern wie die Tasche rudimentär, Tentillen.

Familie Lesueuridae, Lappen lang, Aurikel groß.

Familie Bolinidae, Lappen lang, Aurikel groß. Gattung: Bolina.

Familie Eurhampheidae, mit zwei weiteren Orallappen. Gattung: Eurhamphea.

Familie Eucharidae, Lappen groß, breit entwickelte Aurikel. Gattung: Eucharis.

Familie Mnemidae, Lappen groß, tief angesetzt, große Aurikel in Trichterhöhe. Gattung: Mnemia.

Familie Calymnidae, Körper sehr komprimiert.

Familie Ocyroidae, Lappen besonders groß und abgesetzt, Aurikel am Lappengrund. Gattung: Ocyroe.

3. Ordnung Cestoida. Körper bandförmig, extrem in der Trichterebene komprimiert und in der entgegengesetzten Ebene ausgezogen. Kanäle anastomosierend, vier Plättchenreihen, keine Tentakeltasche.

Familie Cestidae. Gattung: Cestus C. veneris.

Ob für die Bodenformen eine

4. Ordnung Platyctenida aufzustellen ist, oder ob sie an die Cydippiden einfach anzuschließen sind, kann unentschieden bleiben. Gattungen: Ctenoplana, Coeloplana, Tjalfjella.

II. Klasse Nuda oder Nudictenida, ganz ohne Tentakel und ohne Tentakeltaschen.

Familie Beroidae. Gattung: Beroe, Pandora.

Literatur. *A. Allgemeine Werke:* **A. Bethe,** *Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems. Leipzig 1903.* — **C. Chun,** *Coelenteraten in Bronns Klassen und Ordnungen des Tierreichs. 1897—1900 (von and. Aut. fortgeführt).* — **Y. Delage und E. Hérouard,** *Traité de Zoologie concrète. Bd. II. 2. les Coelentérés. Paris 1901.* — **Lankester's** *Treatise on Zoology. Darin spez. Bourne, the Anthozoa. London 1900.* — **Korschelt und Heider,** *Lehrbuch der vergleichenden Entwickelungsgeschichte. Jena. Von 1890 ab spez. Teil. Allgem. Teil bis 1910.* — **A. Lang,** *Lehrbuch der vergleichenden Anatomie, I. Jena 1888.* — **Wintersteins** *Handbuch der vergleichenden Physiologie. Jena. Noch nicht vollständig. Spez. darin: Biedermann, Ernährung. Baglioni, Nervensystem.*

B. Spezielle Werke: **L. Agassiz,** *Contributions to the natural history of the Acalephae of N.-America. Bd. 1—4, Boston 1850—62.* — **S. J. Allman,** *A Monograph of the Gymnoblastic or Tubularian Hydroids. London 1871 bis 1872.* — **E. van Beneden,** *Les Anthozoaires in Ergebnisse der Plankton Expedition, 2 K. r. Kiel und Leipzig 1897.* — **A. Bethe,** *Die Bedeutung der Elektrolyten für die rhythmischen Bewegungen der Medusen. In Pflügers Archiv 124 und 127. Bd. 1908 und 1909.* — **H. B. Bigelow,** *The Medusae (Albatross 1904/05) Mem. Mus. Comp. Zool. 37. 1909.* — **A. Billard,** *Contribution à l'étude des Hydroides (Multiplication, Régénération, Greffes, Variations). Ann. Sc. Nat. XX. Paris 1904.* — **Th. Boveri,** *Ueber Entwickelung und Verwandtschaftsbeziehung der Actinien. Zeitschr. wissensch. Zool. Bd. 49. 1890.* — **E. T. Browne,** *On british Hydroids and Medusae. Proc. Z. Soc. London 1896 [u. Forts.]* — **O. Carlgren,** *Die Tetraplatien. In Wiss. Ergebnisse der Deutschen Tiefseeexpedition, 19. Bd. 1909.* — **C. Chun,** *Ueber den Bau und die morphologische Auffassung der Siphonophoren. Verh. d. Deutschen Zool. Ges. 7. Jahrg. Leipzig 1897.* — **C. Claus,** *Studien über Polypen und Quallen der Adria. Denkschr. Akad. Wien, Bd. 38. 1877.* — **Derselbe,** *Untersuchungen über Organisation und Entwickelung der Medusen. Prag und Leipzig 1883.* — **M. Cremer,** *Ueber das Elektrogramm der Medusen. Sitzungsber. Ges. Morph. Phys. München. 22. Bd. 1907.* — **A. Goette,** *Entwickelungsgeschichte der Aurelia aurita und Cotylorhiza tuberculata. Hamburg und Leipzig 1887.* — **J. Hadzi,** *Ueber das Nervensystem von Hydra. Arb. Zool. Inst. Wien 17. 1909.* — **E. Haeckel,** *Monographie der Medusen. Jena 1879.* — **O. und R. Hertwig,** *Das Nervensystem und die Sinnesorgane der Medusen. Leipzig 1878.* — **Dieselben,** *Der Organismus der Medusen und seine Stellung zur Keimblättertheorie. Jena 1878.* — **Dieselben,** *Die Aktinien, anatomisch-histologisch . . . . untersucht. Jen. Zeitschr. Bd. 13 und 14. 1879/80.* — **R. Hertwig,** *Ueber Knospung und Geschlechtsentwickelung von Hydra fusca. Biol. Centralbl. 26. Bd. 1906.* — **G. v. Koch,** *Die Gorgoniden. In Fauna und Flora des Golfs von Neapel 15. 1887.* — **A. Kühn,** *Sproßwachstum und Polypenknospung bei den Thecaphoren. Zool. Jahrb. Abt. f, Morph. Bd. 28. 1909.* — **W. Kükenthal,** *Die Stammesgeschichte und geographische Verbreitung der Alcyonaceen. Verh. d. Deutschen Zool. Ges. 16. 1906.* — **O. Maas,** *Medusen der Albatrossexpedition. Mem. Mus. Comp. Zool. Vol. 23. 1897.* — **Derselbe,** *Die Scyphomedusen der Sibogaexpedition, Leiden 1903.* — **Derselbe,** *Die craspedoten Medusen der Sibogaexpedition, Leiden 1905.* — **Derselbe,** *Die*

arktischen Medusen in: Fauna Arctica. Jena 1906. — **A. G. Mayer,** *The Medusae of the World. Carnegie Inst. Publ. 1911.* — **E. Metschnikoff,** *Embryologische Studien an Medusen, mit Atlas. Wien 1886.* — **K. C. Schneider,** *Lehrbuch der vergleichenden Histologie der Tiere. Abschn. Cnidaria. Jena 1902.* **F. E. Schulze,** *Ueber den Bau und die Entwickelung von Cordylophora lacustris. Leipzig 1871.* — **E. Stechow,** *Hydroidpolypen der Japan. Ostküste. In Abh. Akad. München. Leipzig 1909.* — **E. Vanhöffen,** *Die Akalephen der Plankton Expedition. Erg. Pl.-Exp. K. d. 1892.* — **A. Weismann,** *Die Entstehung der Sexualzellen bei den Hydromedusen. Jena 1883.* — **E. B. Wilson,** *The development of Renilla. Phil. Trans. 174. London 1884.* — **R. Woltereck,** *Ueber die Entwickelung der Velella aus einer in der Tiefe vorkommenden Larve. Zool. Jahrb. Suppl. 7. 1904.*

Ctenophora: **J. F. Abbot,** *The Morphology of Coeloplana. Zool. Jahrb. Abt. Morph. Bd. 24. 1907.* — **A. Bethe,** *Der subepitheliale Nervenplexus der Ctenophoren. Biol. Centralbl. 15. 1895.* — **C. Chun,** *Die Ctenophoren des Golfes von Neapel in: Fauna und Flora usw. Leipzig 1880.* — **K. Heider,** *Ueber Gastrodes, eine parasitische Ctenophore. Sitz. Nat. Freunde. Berlin 1893.* — **R. Hertwig,** *Ueber den Bau der Ctenophoren. Jen. Zeitschr. 14. 1880.* — **Th. Mortensen,** *Tjalfiella tristoma n. g. n. sp. A sessile Ctenophore from Greenland. Vid. Medd. Naturh. Fören. Kobenhavn. 1910.* — **Fanny Moser,** *Die Ctenophoren der Siboga-expedition. Leiden 1903.* — **K. C. Schneider,** *Lehrbuch der vergleichenden Histologie. Jena 1902. Abschn. Ctenophora.* — **M. Verworn,** *Gleichgewicht und Otolithenorgan. Pflügers Arch. 50. Bd. 1891.* — **A. Willey,** *Zoological Results based on Material collected from New Britain, New Guinea etc. p. VI. p. 723. Cambridge 1902.*

O. Maas.

Coelenterata.
(Paläontologie.)

Einleitung. Die Coelenterata sind hier nach Ausschluß der Schwämme (vgl. den Artikel „Porifera“) und der (fossil nicht bekannten) Ctenophoren im Umfange der durch den Besitz von Nesselkapseln ausgezeichneten Cnidaria aufgefaßt. Das fossile, nur aus marinen Gesteinen seit unterkambrischer Zeit bekannte Material läßt sich den 3 Klassen der Anthozoa, Scyphozoa und Hydrozoa einreihen, obwohl diese Einordnung bei mehreren ausgestorbenen Abteilungen nicht in ganz sicherem Anschluß an die lebenden Typen geschehen kann. Bemerkenswert ist es, daß nicht nur Coelenteratenformen mit festen, kalkigen oder hornigen und chitinösen Skelettbildungen fossil erhalten sind, sondern daß öfters auch wenigstens Abdrücke und Ausgüsse der der Hartgebilde ganz entbehrenden Quallen fossil erhalten sind.

[1]) Ein † vor einem Gruppen-, Gattungs- oder Artnamen bedeutet: nur fossil bekannt.

I. Klasse. Anthozoa.

Beide Unterklassen der Korallentiere, die Zoantharia und Alcyonaria, sind auch fossil bekannt, und zwar die ersteren in sehr großer Formenfülle seit dem Untersilur, die letzteren, wenigstens in zweifellos ihnen zugehörenden Formen, erst seit dem Jura. Aus paläozoischen Ablagerungen kennen wir dann noch eine ganze Menge von Formen, die ihrem Skelettbau nach Anthozoen sein müssen, die †Tabulata, † Heliolithida und † Archaeocyathida, über deren Beziehungen zu den Zoantharia oder Alcyonaria aber noch keine genügende Sicherheit erlangt ist; sie werden hier im Anhang an die Anthozoen behandelt.

A. Unterklasse Zoantharia.

Von den lebenden Zoantharien sind allein die Hexacoralla (Hexactinaria, Madreporaria) fossil bekannt, welche ein ektodermales, festes Kalk-Aragonitskelett ausscheiden, dessen radiär gestellte Sternleisten, Septen, meist in sechs Systemen zyklisch angeordnet sind. In der Mikrostruktur der Skelette schließen sich ihnen an die paläozoischen †Tetracoralla (†Rugosa), deren Sternleisten fiederstellig in 4 Systemen geordnet sind.

a) Morphologie. α) Skelettbau. (Fig. 1 C—E.) Auf einer kalkigen Basalplatte erheben sich die zwischen je 2 Mesenterialblättern ausgeschiedenen, radiär oder fiederig gestellten Septen. Auf ihren ± rauhen Seitenflächen können sie Kalkdörnchen, Synaptikeln, tragen, welche häufig zu ± senkrecht gestellten Leisten (carinae) verfließen und auch als Querbälkchen von Septum zu Septum reichen können. Die Septen können in der Peripherie eines Kelches (Polypars) von einer Mauer (Wand, theka) umfaßt werden (Euthekalia); diese kann fehlen (Athekalia) oder auch durch eine falsche Mauer (Pseudothek; Pseudothekalia) ersetzt sein, welche durch Verwachsen distaler Verdickungen der Septen entsteht. Die Mauer oder die äußere Kelchfläche kann von einer dichten, runzeligen Epithek umgeben werden, die als Fort-

setzung der Basalplatte von der „Randplatte“ des Polypen ausgeschieden wird; sie liegt der echten oder falschen Mauer entweder direkt auf oder ist von ihr durch Vorragungen der Septen, durch Costae, Rippen, getrennt. Die Septen können in der Mitte des Kelches zusammenlaufen, sich dort zu einem falschen Säulchen, Pseudocolumella, verschlingen. Oefters ist im Kelchzentrum ein griffelförmiges,

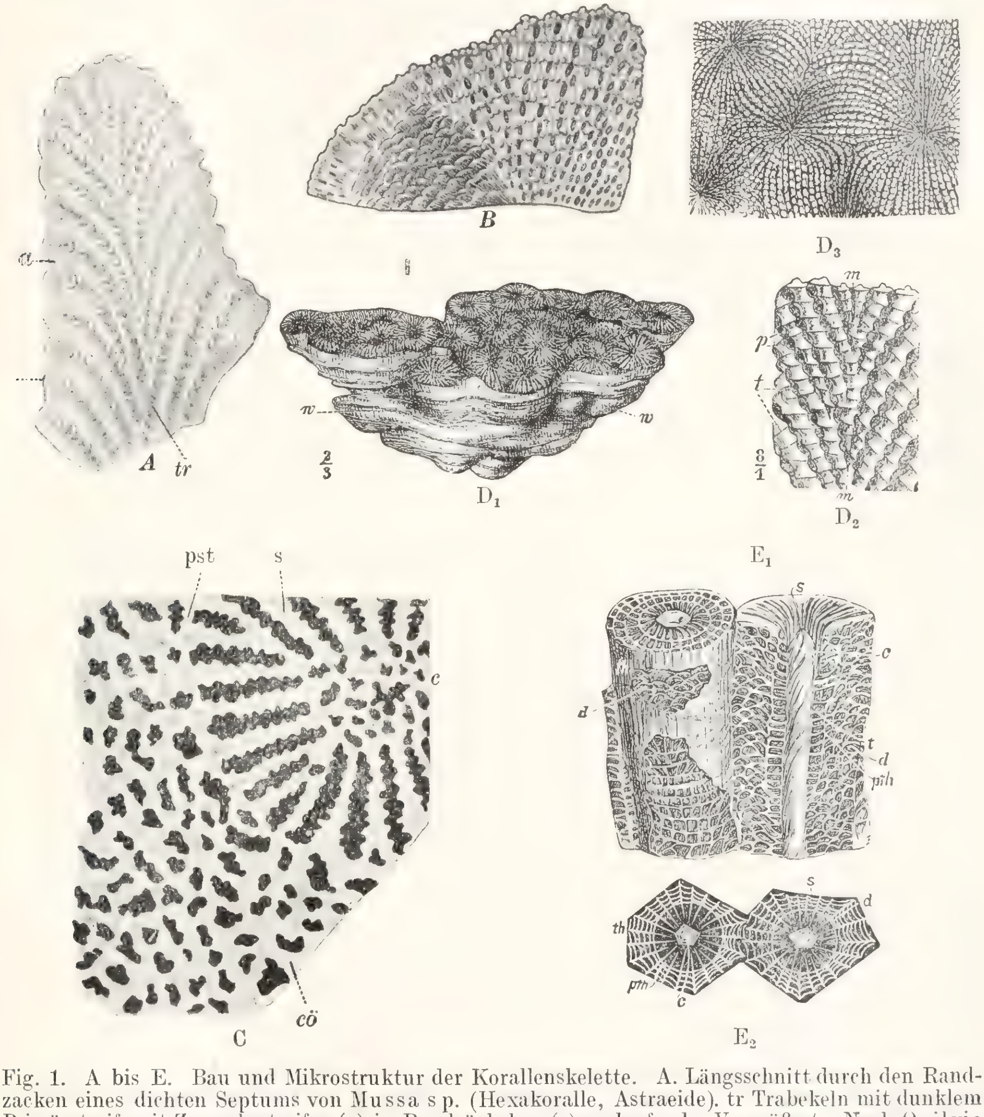


Fig. 1. A bis E. Bau und Mikrostruktur der Korallenskelette. A. Längsschnitt durch den Randzacken eines dichten Septums von Mussa sp. (Hexakoralle, Astraeide). tr Trabekeln mit dunklem Primärstreif, mit Zuwachsstreifen (a), in Randzäckchen (z) auslaufend. Vergrößert. Nach Ogilvie aus v. Stromer. B. Seitenfläche eines porösen Septums von †Cyclolites sp. (Hexakoralle, Fungide; Oberkreide). Trabekeln mit Synaptikeln, links von Querblättchen (Dissepimenten) bedeckt. Vergrößert. Nach Pratz aus v. Stromer. C. Querschnitt durch †Actinacis elegans Reuß (Hexakoralle, Madreporide; Oberkreide, Gosau). c Columella mit Pfählchen, cö schwammiges Cönenchym, pst falsche Wand, s Septen mit Primärstreif. Vergrößert. Nach Ogilvie aus v. Stromer. D_1, $_2$. †Thamnastraea prolifera Beck. (Hexakoralle, Fungide, †Thamnastraeine; Oberjura, Nattheim, Württemberg). 1. Stock mit runzeliger Epithek (w), 2. vergrößerte Seitenfläche zweier in m zusammenstoßender Septen, p Poren, t Trabekeln. D_3 †Thamnastraea agaricites Gf. (Oberkreide, Gosau). Oberfläche mehrerer wandloser, durch Septen verbundener Kelche. Aus v. Zittel. E. †Lonsdaleia floriformis Lonsd. sp. (†Tetrakoralle, †Cyathophyllide; Untercarbon, Kildare, Irland). 1. Zwei zylindrische Kelche, zum Teil aufgebrochen. 2. zwei sechsseitige Kelche von oben; c Säulchen, d Dissepimente, pth Innenmauer, s Septen, t Querböden, th Mauer. Aus Zittel.

kompaktes oder aus Bündeln von einfachen oder gewundenen Kalkstäbchen bestehendes, echtes Säulchen, Columella, vorhanden, um das ein oder mehrere Kränze von schlanken Pfählchen, Paluli, gestellt sein können. Zwischen den Septen können randlich ± blasige Querblätter, Dissepimente, und im Zentrum horizontale, gewölbte oder trichterförmige Böden, Tabulae, auftreten, Bildungen, welche beim Aufwärtswachsen des Polypen den nicht mehr bewohnten Kelchraum abschließen. Durch Zusammenwachsen innerer Septenränder und Böden kann im Kelchinnern eine „Innenmauer" entstehen.

Bei stockbildenden Korallen legen sich die Einzelkelche entweder (ohne Epithek) dicht aneinander, oder sie stehen frei voneinander ab, oder zwischen ihnen ist ein maschiges exothekales Kalkgewebe, Cönenchym, ausgebildet, das von dem die Polypen verbindenden ektodermalen Cönosark ausgeschieden wird: Fortsätze der Septen, Costae, können von Kelch zu Kelch ragen und hier durch Synaptikeln und Dissepimente verbunden sein — Costalcönenchym, oder Dissepimente und Böden produzieren ein echtes, ± blasiges Cönenchym.

β) Mikrostruktur der Skelette (Fig. 1 A—C). Septen, Synaptikeln und die Mauer zeigen gleichen Bau aus „Faszikeln": Um ein dunkles Verkalkungszentrum sind feinste Kristallbüschel von radiären Aragonitstäbchen in ± konzentrischen Lagen (feine Zuwachsstreifung!) ausgeschieden. Die Faszikelaggregate ordnen sich reihenförmig zu Trabekeln (Poutrailles), die in ihrer Mitte einen dunklen Primärstreif zeigen, welcher seitlich von den lichten Kristallbüscheln (Stereoplasma) umgeben ist. Die übereinander gelagerten Trabekel bauen die dichten oder porösen, an ihrem Oberrand glatten oder gezähnten Septen auf. Dissepimente, Böden und Epithek zeigen keine faszikuläre oder trabekuläre Struktur.

γ) Koloniebildung. Während für die Einzelkorallen im wesentlichen nur die Vermehrung der Individuen auf geschlechtlichem Wege durch freischwimmende Larven in Betracht kommt, in geringerem Maße Vergrößerung außer durch Höhenwachstum durch Verjüngung (s. unten), spielt bei stockbildenden Korallen die Vermehrung der Individuen und damit die Vergrößerung der Kolonie durch Knospung und Teilung eine vorwaltende Rolle. Die Knospung ist als Außen- und Zwischenknospung entweder eine laterale, von der Seitenwand ausgehende, oder eine basale, zum Teil durch Stolonenbildung vermittelte, oder eine Cönenchymknospung, bei der die Knospen aus dem Cönosark-Cönenchym-Zwischengewebe sprossen. Bei der Innenknospung (Calycinalknospung) gehen die Tochterkelche entweder aus sich vergrößernden Interseptalräumen hervor (Septalknospung) oder aus Querböden, die sich taschenförmig aufbiegen (Tabularknospung). Zur Verjüngung wird die Innenknospung, wenn nur je ein calycinal entstandenes Tochterpolypar wachsend den Raum eines Mutterkelches einnimmt und über ihn hinauswächst. Teilung (Selbstteilung, Fissiparité) der Polypare durch Einbiegung der Kelchränder kann zur vollkommenen Trennung neuer Individuen führen, öfters resultiert jedoch nur unvollständige Trennung: die dann ± breitgezogenen Teilkelche fließen zusammen, können mäandrisch gewundene Kelche bilden.

Die sehr verschiedenartigen, massigen, krustenförmigen, buschigen, ästigen, baumförmigen Stöcke der Korallen, aus verschiedener Art der Knospung und Teilung resultierend, sind im wesentlichen auf äußere Einflüsse, wie Ernährungs-, Belichtungs-, Strömungsverhältnisse zurückzuführen.

δ) Anordnung der Septen. Die beiden Ordnungen der Zoantharia, die †Tetracoralla und Hexacoralla, unterscheiden sich durch die Anordnung und erste Anlage ihrer Septen (Fig. 2—4).

Bei den †Tetracoralla werden (nach den Studien von Carruthers, Brown, Duerden, Faurot, Yakowlew) anfangs drei Septenpaare angelegt, doch so, daß erst ein sagittales, in der Mittelebene stehendes Septum gebildet wird, das bei Größerwerden des Kelches in Haupt- und Gegenseptum zerlegt werden kann. Darauf wird ein zweites und diesem gegenüber ein drittes Septenpaar seitlich an das erste gelegt (Fig. 2). Das zweite, vom Hauptseptum allmählich abrückende Paar wird zu den Seitensepten. Das dritte Paar ist in späteren Stadien vor den folgenden Neben-

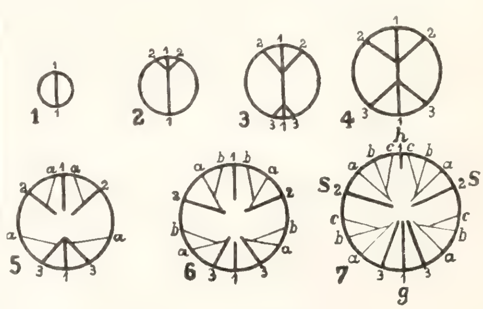


Fig. 2. Schema der Septenanlage in einem Tetracoralla-Kelche. 1 bis 7 übereinander folgende Durchschnitte. 1, 2, 3 Primärsepten; h, g, s Haupt-, Gegen-, Seitenseptum; a, b, c, Nebensepten. Nach Carruthers. Aus Zittel.

septen nicht ausgezeichnet. Die Nebensepten werden nun nur in 4 der ersten Interseptalräume angelegt, und zwar nicht regelmäßig zyklisch, sondern so, daß in dem Quadranten zwischen Seitensepten (2) und Hauptseptum die neuen Septen randlich immer vom Hauptseptum ausgehen und sich zu den Seitensepten neigen; in den Quadranten zwischen den Seitensepten und dem Gegenseptum resp. dem 3. Primärseptum gehen sie immer von den Seitensepten aus und neigen sich zum Gegen- resp. dem 3. Primärseptum (Kunthsches Gesetz). Daraus resultiert am Hauptseptum zweizeilige, an den Seitensepten einzeilige, durch Zwischenschaltung einzelner Septen und bei manchen Formen auch durch Teilung nicht ganz regelmäßige Fiederstellung (Fig. 3). Der Tetramerie der



Fig. 3. Fiederstellige Anordnung der Septen an einem Tetracoralla-Kelche. h Haupt-, s Seitenseptum. †Streptalasma europaeum F. Röm. (†Zaphrentide). Diluvialgeschiebe, Schlesien; aus dem Untersilur Estlands. Aus v. Stromer.

† Tetracoralla geht also Hexamerie voraus. Das Hauptseptum, bei gebogenen Einzelkorallen meist an der konvexen (doch bei derselben Art auch an der konkaven) Seite liegend, ist oft von einer „Fossula“ umgeben. Bei stockbildenden und bei vielen Einzelkorallen der † Tetracoralla richten sich die Septen bald ± radiär und werden gleich stark oder alternierend länger und kürzer.

Die — besonders bei hornförmigen † Tetracoralla deutliche — bilateralsymmetrische Anordnung der Septen führt Weissermel auf Beugung des Polypars zum Zweck günstigerer Nahrungszufuhr bei steilgestellter Mündung zurück; Yakowlew sieht sie dadurch bedingt, daß das Polypar mit der Seitenwand und nicht mit der Basis aufwuchs.

Die Septenanlage der Hexacoralla (Fig. 4)

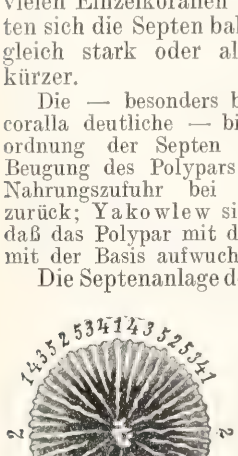


Fig. 4. Anordnung der Septen in einem Hexacoralla-Kelche. 1 bis 5 Septen des ersten bis fünften Zyklus. Parasmilia †australis M. Edw. u. H. (Turbinolide). Oberste Kreide; England. Vergrößert. Aus von Stromer.

zeigt normal auch zuerst 3 primäre Septenpaare; sie stehen aber regelmäßig radiär und bilden 6 gleiche Septen eines I. Zyklus. Zwischen sie werden 6 kürzere Septen eines II. Zyklus eingeschaltet, dann 12 wieder kürzere eines III., alsdann folgen Zyklen von je 12 Septen in den Räumen zwischen den I. und III., dann zwischen den II. und III. Zyklen usw. Diese (Milne Edwards- und Haimesche) Regel wird vielfach nicht eingehalten, indem 4, 8, 10, 12 Primärsepten angelegt werden, und indem durch Vorwalten eines Septenpaares häufig Bilateralsymmetrie des Kelchbaues, wie solche ja auch in der Anordnung der Sarkosepten herrscht, erzielt wird.

b) Systematik. *α*) Ordo † Tetracoralla (Rugosa, Pterocoralla). Die paläozoischen Steinkorallen mit in 4 Systemen fiederstellig angeordneten oder doch so angelegten und dann radiär gestellten Septen sind vorwiegend als Einzelkorallen ausgebildet. Ihre falsche Mauer ist von einer Epithek umgeben, deren Längsrunzeln (Rugae) Zwischenräumen der Septen entsprechen und die Fiederstellung der Septen auf der Außenseite der Kelche häufig deutlich erkennen lassen. Endothekale Böden in der Mitte des Kelches, blasige Dissepimente in den Randzonen sind sehr häufig; letztere können die Septenbildung ± unterdrücken (†Cystiphyllidae). Echte (†Cyathoxonia) und falsche Säulchen (†Streptelasma) treten auf. Bei manchen Formen (†Lonsdaleia) kommt es zur Bildung einer Innenmauer. Bei stockbildenden Formen liegen die Polypare entweder dicht aneinander; bei rückgebildeter Mauer sind sie auch durch Septen und Blasengewebe verbunden; echtes Cönenchym fehlt. Aestige Stöcke sind selten.

Besonders nach der Art der endothekalen Bildungen werden mehrere, meist 6, Familien unterschieden.

Die zahlreichen Gattungen der †Zaphrentidae (Untersilur bis Perm) enthalten oft hornförmig gebogene Einzelkorallen mit meist deutlich fiederständigen Septen (von denen gewöhnlich das Hauptseptum in einer Fossula liegt mit wenigen Dissepimenten († Zaphrentis Raf., †Omphyma Raf., †Amplexus Sow.).

Bei den †Cyathoxonidae (Silur, Perm) herrschen kreisel- bis hornförmige Einzelkorallen ohne Böden und Dissepimente, häufig mit Säulchen (†Petraia Mst., †Cyathoxonia Mich., †Polycoelia King).

Die †Cyathophyllidae und †Axophyllidae (Silur bis Karbon) enthalten neben Einzelkorallen zahlreiche Stockbildner; unter den zahlreichen Septen sind die beiden ersten Paare häufig besonders stark (†Stauria E. u. H.); reichlich sind Dissepimente entwickelt. †Cyathophyllum Gf., †Phillipsastraea E. u. H., †Lonsdaleia M'Coy., †Lithostrotion

Llw. sind als Riffbildner in paläozoischen Kalken weit verbreitet.

Bei den meist als Einzelkorallen ausgebildeten †Cystiphyllidae (Silur-Karbon) sind die Polypare fast ganz von mächtig entwickelten Dissepimentbildungen ausgefüllt, die Septen sind dadurch nahezu ganz unterdrückt.

Die isolierte obersilurische †Calostylis Ldstr. hat als einzige Rugose poröse Septen.

Eigenartig sind die †Calceolidae entwickelt (Silur, Devon), deren zwei- oder vierkantige Einzelkelche mit niedrigen Septen (mit grobem Stereoplasma) durch den Besitz von Deckeln ausgezeichnet sind: †Calceola Lam., †Goniophyllum E. u. H., †Rhizophyllum Ldstr.

β) Ordo Hexacoralla (Madreporaria, Hexactiniaria). Bei den ungemein zahlreichen meso- und känozoischen Steinkorallen herrscht Radiärstellung der Septen mit zyklischer Ordnung nach der Sechszahl vor. Wenn mehrfach auch Bilateralsymmetrie durch Vorwiegen eines Septenpaares ausgedrückt wird (†Pinacophyllum Frech und Verwandte aus der alpinen Trias; †Amphiastraea Reuß, Jura; Madrepora L.), so fehlt doch stets fiederstellige Anordnung der Septen. Sehr zahlreiche Hexakoralla sind Stockbildner mit verschiedenster Art der Knospung. Bei vielen von ihnen kommt es zur Ausbildung echten Cönenchyms; bei manchen stellt sich Verfließen der Kelche durch unvollkommene Teilung ein. Bei Einzelformen fällt vielfach die Rückbildung der Epithek bei stärkerer Ausbildung von Rippen auf.

Die Systematik der Hexacoralla liegt ziemlich im argen. Weder die Unterscheidung nach den Mauerbildungen in Eu-, Pseudo- und Athekalia (Ortmann, Heider), noch nach der Beschaffenheit der Wände (und Septen) in Aporosa und Perforata ist voll befriedigend. Der Septenbau, die Beteiligung von Synaptikeln, Dissepimenten, Böden am Kelchbau, Cönenchymbildungen gestatten eine größere Anzahl von Familien zu unterscheiden.

Amphiastraeidae (Trias bis jetzt). Seltener Einzelkorallen mit dichter Wand und Epithek, meist Stöcke mit calycinaler Knospung oder Teilung, mit dichten, ganzrandigen oder leicht gezähnten Septen, die öfters deutlich bilateral symmetrisch geordnet sind; blasige Dissepimente können eine innere Wand bilden. †Pinacophyllum Frech, Trias; †Amphiastraea Et., Jura; †Pachygyra E. u. H., Jura, Kreide; Plocophyllia Reuß, Tertiär, jetzt.

Stylinidae (Trias bis jetzt). Massive Stöcke, meist mit Epithek; kleine Polypare mit wenigen Septen, mit Säulchen, Böden und Dissepimenten, mit calycinaler Septalknospung, öfters mit Rippencönenchym, †Stylina Lam., Trias-Kreide; Galaxea Ok., jetzt; Holocystis Lonsd., Kreide.

Astraeidae (Trias bis jetzt). Ungemein formenreich. Seltener Einzelkorallen mit Epithek (†Montlivaultia Lamx., Trias-Tertiär; †Stylophyllum Reuß, Trias). Die weit vorwaltenden Stockformen sind dicht, ästig, mäandrisch, manchmal inkrustierend und wachsen durch sehr verschiedene Variation der Lateralknospung und Teilung. Die zahlreichen großen Septen sind dicht, am Oberrand gezähnelt; öfters kommt Säulchenbildung vor. Dissepimente sind häufig. Böden fehlen, ebenso echtes Cönenchym; bei massigen Stöcken ist Rippencönenchym häufig. Cladocora Ehrbg, Jura bis jetzt; †Isastraea E. u. H., Trias-Kreide; Heliastraea E. u. H., Jura bis jetzt; Favia Ok., Jura bis jetzt; †Thecosmilia E. u. H., Trias-Tertiär; Calamophyllia Blv. (Lithodendron) Trias-Tertiär; †Leptorea E. u. H., Jura-Tertiär; †Aspidiscus Kön., Kreide.

Oculinidae (Lias bis jetzt). Aestige Stöcke mit kompaktem Cönenchym; Kelche mit wenigen Septen, ohne Dissepimente. †Enallohelia E. u. H., Jura; Oculina Lam., seit Kreide.

Turbinolidae (Jura bis jetzt). Einzelkorallen mit groben Septen, mit Columella und oft mit Pfählchen, meist ohne Dissepimente, ohne Böden, oft mit groben Rippen, mit dichter Wand, zu der eine Epithek treten kann. Trochocyathus E. u. H., seit Lias; Ceratotrochus E. u. H., seit Kreide; Caryophyllia St., seit Kreide; Turbinolia Lam., seit Tertiär.

Stylophoridae (Trias bis jetzt). Aestige bis massive Stöckchen, grobes Cönenchym, kleine Polypare mit groben Septen, mit Säulchen, zum Teil mit Pfählchen; ohne Dissepimente und Böden. †Astrocoenia E. u. H., Trias-Tertiär; Stylophora Schwg., seit Jura.

Pocilloporidae (Tertiär bis jetzt). Aestige bis lappige und massive Stöckchen, dichtes Cönenchym, mit gedornter Oberfläche; die kleinen zylindrischen Kelche mit wenigen, manchmal reduzierten Septen, mit Dissepimenten und Böden. Pocillopora Lam., seit Tertiär.

Fungidae (Trias bis jetzt). Meist Einzelkorallen, seltener flache, polsterförmige Stöcke. Die zahlreichen, oft porösen Septen werden fast nur durch grobe Synaptikel verbunden. Ohne echte Wand. Pseudotheka und Epithek können vorkommen; letztere kann durch Dornen ersetzt sein. Von den ziemlich zahlreichen Gattungen ist besonders die stockbildende †Thamnastraea Lesauv. (Trias bis Tertiär) mit ihren Verwandten häufig und wichtig, deren Kelche durch grobporöse Costalsepten miteinander verfließen.

Eupsammiidae (Jura bis jetzt). Einzelkorallen oder durch Lateralknospung ästige Stöckchen. Kelche mit porösen Septen, mit Synaptikeln, seltener mit Dissepimenten und Böden, mit falscher Wand, seltener mit Epithek. Eupsammia E. u. H., Balanophyllia Wood seit Eocän; †Stephanophyllia Mich., Kreide, Tertiär, Dendrophyllia Blv. seit Tertiär.

Madreporidae (Kreide bis jetzt), ästige, lappige, massige, zum Teil inkrustierende Stöcke. Schwammiges Cönenchym umhüllt die kleinen, röhrigen Polypare mit meist wenigen, manchmal noch reduzierten Septen. Bei Madrepora Lin. (Tertiär bis jetzt) und bei den Turbinarinen (mit Säulchen und Pfählchen; seit Kreide) ragen die Polypare aus dem Cönenchym hervor, bei Montipora (rezent) und den Alveoporinen

(seit Kreide) sind sie in das Cönenchym eingesenkt.

Poritidae (Trias bis jetzt). Die kleinen Polypare der massigen, häufig inkrustierenden Stöckchen stoßen direkt aneinander, oder sie sind in ein grobporöses Cönenchym eingeschlossen. Die (bei den †Spongiomorphinae der oberen Trias reduzierten) porösen Septen sind bei den Poritinae (Jura bis jetzt) aus einem Netzwerk von Kalkstäben aufgebaut; Säulchen und Pfählchen können vorkommen. †Litharea E. u. H., Kreide-Jungtertiär; Porites Lam., Kreide bis jetzt.

γ) Beziehungen zwischen †Tetra- und Hexacoralla. Mehrfach ist, so von Bourne, Grosch, Ogilvie, Ortmann, Volz, Steinmann, der Versuch gemacht worden, die bei gleicher Mikrostruktur ganz unnatürlich erscheinende Trennung zwischen den paläozoischen † Tetra- und den mesokänozoischen Hexacoralla aufzuheben. Es liegt sehr nahe die †Cyathoxinidae etwa in den Turbinolidae fortgesetzt zu sehen, die †Zaphrentidae zum Teil in triadischen Amphiastraeidae (†Pinacophyllum) und in Astraeidae (†Stylophyllum), die †Cyathophyllidae in Amphiastraeidae, Astraeidae, zum Teil auch in Fungidae (†Thamnastraea), die †Cystiphyllidae in den Eupsammiidae. So viel bestechendes solche Versuche auch haben, nach der Stellung und ersten Anlage der Septen ist, bei der sehr spärlichen Kenntnis von permischen und alttriadischen Korallenfaunen, kein überzeugender Beweis für die Richtigkeit solcher Konstruktionen erbracht worden. Nur Möglichkeiten sprechen für sie, und möglich mag es sein, daß in den triadischen †Pinacophyllum, †Gigantostylis u. a., ferner in der Stylinide †Holocystis Lonsd. (Kreide) und den rezenten Haplophyllum Pourt. und Guynia Dunc. (Amphiastraeiden) direkte Nachkommen der † Tetracoralla (Frech) erhalten sind. L. Faurot sieht nach der Anordnung der Sarkosepten Cerianthus als den einzigen lebenden Nachkommen der † Tetracoralla, während T. W. Vaughan Alveopora so bewertet.

B. Unterklasse Alcyonaria (Octocoralla, Octactinida).

Recht wenig ist von den meist mesodermalen Skelettbildungen der Alcyonarier fossil erhalten.

Knorrige Kalkspikula, die auf Alcyonacea hinweisen, sind im Lias von Gotha („Alcyonaria" † Langenhani Hasse, Abdrücke der Rindenschicht mit Spikulis) und in der oberen Kreide Böhmens gefunden worden (?Nephthya).

Von den ästigen Stöcken der Gorgoniacea sind einzelne Reste der Edelkoralle seit der Kreide bekannt. Kalkige Internodien der Gattung Isis Lam. wurden in der Oberkreide und im Pliocän gefunden; von der Verwandten †Moltkia Steenstr. sind Achsenstücke aus der Oberkreide bekannt. Reste von †Primnoa Lamx. und †Gorgonella Val. (mit hornig-kalkiger Achse) sind im Miocän gefunden. Pennatulacea mit hornig-kalkigen, radial-faserig struierten Achsenstäben kennt man fossil seit der Kreide (Pavonaria Cuv., †Glyptosceptron Böhm); in Oberkreide und Tertiär wurde mehrfach die an Belemnitenstruktur erinnernde stabförmige †Graphularia E. u. H. gefunden.

Als Helioporacea zu klassifizierende kalkige Stöckchen — von feinen Cönenchymröhren, die durch Zwischenknospung vermehrt werden, aufgebaut mit gröberen, aus Cönenchymröhren hervorgegangenen Polypenröhren, — beide mit zahlreichen Querböden —, wie sie der durch Moseley als Alcyonar nachgewiesenen Heliopora coerulea eigen sind, kennt man seit der Kreide. Sie gehören teils zu Heliopora Blv. selbst, teils zu †Polytremacis d'Orb. (Kreide) mit stärkeren Pseudosepten, den Resten der die Polypenröhre bildenden Cönenchymröhrchen, und zu wenigen anderen Formen. (Fig. 5.)

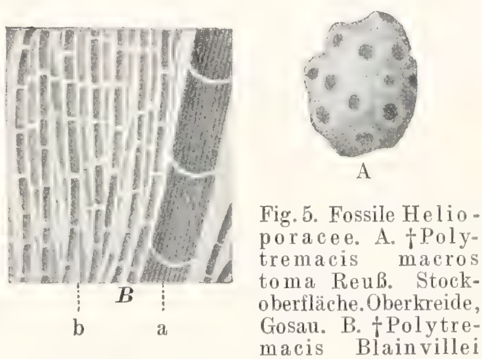


Fig. 5. Fossile Helioporacee. A. †Polytremacis macrostoma Reuß. Stockoberfläche. Oberkreide, Gosau. B. †Polytremacis Blainvillei d'Orb. Vertikalschliff vergrößert. a Polypar mit Pseudosepten und Querböden, b Cönenchymröhren mit zahlreicheren Böden. Oberkreide, Gosau. Aus v. Stromer.

Auffallend ist es, daß von den Tubiporidae mit festem, röhrigem Skelett nichts fossil bekannt ist.

C. Anhang: † Tabulata. † Heliolitida. † Archäocyathida.

a) †Tabulata (Untersilur bis Perm, Trias, Jura, Kreide), Fig. 6—8. Als Tabulaten wird eine große Zahl fast ausschließlich paläozoischer Korallen bezeichnet, deren schlankröhrige, meist polygonal-prismatische Polypare, ohne Cönenchym aneinanderliegend, durch Zwischenknospung oder

Teilung vermehrt, meist massive Stöcke, durch basale oder Solenienknospung buschige bis ästige Stöcke bilden. Die Polypare sind durch Querböden (tabulae) charakterisiert; ihre Wände sind dicht oder häufig von Poren durchbohrt,

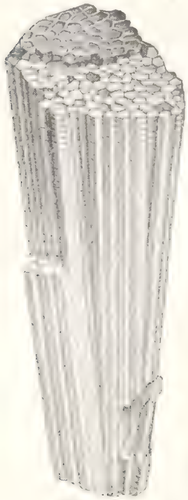
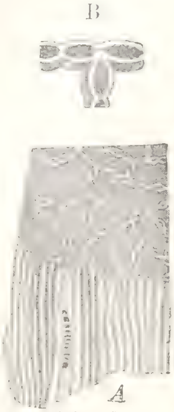


Fig. 6.



B

A

Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 6 bis 8. Tabulata. Fig. 6. †Favosites gotlandica Lam. Obersilur; Diluvialgeschiebe, Groningen. Teil eines Stockes mit Wandporen und Querböden. Nach F. Römer. Aus v. Stromer. Fig. 7. †Halysites catenularia E. u. H. A Stock von der Seite und von oben, Querböden in einem angebrochenen Polypar; B vergrößerte Mündungen mit Pseudosepten; zwischen zwei Kelchen eine engere Röhre. Obersilur; Dudley, England. Nach F. Römer. Aus v. Stromer. Fig. 8. †Syringopora fascitularia L. Polypare mit horizontalen Verbindungsröhren. Obersilur; Gotland. Nach Weissermel. Aus v. Stromer.

mittels welcher die Polypen miteinander kommunizierten. Septenbildungen sind meist nur undeutlich als Längsleisten oder Dornenreihen ausgedrückt. Bei massigen Stöcken ist die Unterseite von einer runzeligen Epithek überzogen.

Die Wandstruktur zeigt meist konzentrische Schichtung, seltener (†Chaetetes) bilden faserige Kalknädelchen die Wand; bei einzelnen (†Pachypora) sind die Innenseiten der Wände mit dickem „Stereoplasma“ überzogen. Vereinzelt ist der Stockanfang als einfache kegelförmige Theka nachgewiesen.

Die systematische Stellung der †Tabulata ist ganz unsicher. M. Edwards und Haime schlossen sie an die Zoantharia. Moseley, Duncan, Bourne, Nicholson, Sardeson u.a. haben sie zum Teil wegen der sicher weit überschätzten Aehnlichkeit mit Heliopora den Alcyonaria eingereiht, und Sardeson wie Steinmann möchten die jüngeren Alcyonarierfamilien zum Teil durch Skelettreduktionen aus den Tabulaten entstanden sein lassen. Neumayr, Weissermel erklärten sich gegen die Alcyonariernatur der Tabulaten.

Weder zu den Zoantharia, noch zu den Alcyonaria lassen sich heute bestimmte engere Beziehungen der Tubulaten feststellen; sie bilden eine isolierte (einheitliche?) Gruppe der Anthozoa.

Nach Bau, Anordnung und Knospung der Polypare werden mehrere Familien unterschieden.

†Favositidae (Silur-Perm, Trias, Kreide), meistens massige Stöcke mit engen, dicht aneinander gelagerten polygonalen Röhren, deren manchmal durch Stereoplasma verdickte Wände durchbohrt sind; die Septen sind durch Längsleisten oder Dornenreihen ersetzt; zahlreiche, meist regelmäßige Böden (†Favosites Lam., Silur-Perm, große knollige Stöcke, besonders im Obersilur und Devon häufig. †Pleurodictyum Gf., Devon, kleine Stöcke mit wenigen, weiten, polygonalen Polyparen. †Alveolites Lam., Silur-Devon, polsterförmig bis ästig, mit feinen Polyparen von ± halbmondförmigem Querschnitt. †Michelinia de Kon., Devon-Perm, massive Stöcke mit grober Epithek, mit weiten polygonalen Zellen mit zahlreichen Septenleisten und ± blasigen Böden. †Lovcénipora Giatt., Trias; †Ubaghsia Opph., Kreide, mit dünnen, unregelmäßig sechsseitigen Polyparen).

† Syringoporidae (Silur-Karbon), buschige Stöcke aus röhrigen, dichtwandigen Polyparen, die durch Seitenröhren kommunizieren, aus denen neue Zellen sprossen, mit unregelmäßig trichterförmigen Böden (†Syringopora Gf.).

† Halysitidae (Ober-Silur, Devon). Massige Stöcke, deren lange, selten dimorphe (!) Zellen von elliptischem Querschnitt mit zahlreichen Böden, so aneinander liegen, daß der Stockquerschnitt ein Netz von Ketten zeigt († Halysites Fisch.).

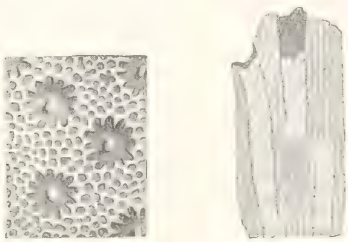
† Chaetetidae (?Silur, Karbon-Jura). Massive Stöcke aus langen, feinen, durch Teilung vermehrten Polyparen mit dichter Wand, mit wenigen Böden, septenlos oder mit 1 oder 2 Wandleisten (†Chaetetes Fisch ist im Karbon Rußlands besonders häufig. † Pseudochaetetes Haug, Jura).

† Auloporidae (Tubulosa) (Silur-Karbon), ästige, zum Teil kriechende Stöckchen aus ± hornförmigen, kleinen Polyparen mit dichter Wand, schwachen Wandleisten und wenigen Böden, mit Basal- oder Lateralknospung († Aulopora Gf., † Cladochonus M'Coy).

? † Syringophyllum E. u. H. (Silur), knollige Stöcke aus Röhrenzellen mit horizontalen, aus zwei parallelen Blättern gebildeten, hohlen Verbindungsböden, lebhaft an die lebende Alcyonarie Tubipora anklingend.

Die †Monticuliporidae s. im Artikel „Bryozoa“.

b) †Heliolitida Lindstr. (Untersilur bis Devon, häufigst im Obersilur). Die namentlich an obersilurischen Korallenriffen häufigen, massigen, polster- bis fladenförmigen, seltener ästigen Stöcke besitzen röhriges oder blasiges Cönenchym (mit vielen Querböden), in welchem Polypare mit dichter Wand, mit Querböden oder Dissepimenten sitzen, die meist 12, zum Teil rudimentäre Septen, öfters auch ein Säulchen haben. Das Skelett zeigt trabekulären Bau (Kiaer). Die Vergrößerung geht durch Cönenchymknospung vor sich. †Protarea E. u. H. (= † Coccoseris Eichw.), †Plasmopora E. u. H., †Heliolites Dana und zahlreiche andere (Fig. 9).



A B

Fig. 9. †Heliolitida. A †Heliolites interstinctus L. Oberfläche, viermal vergrößert. Polypare mit Säulchen und Septen in röhrigem Cönenchym. Obersilur; Wisby, Gotland. B †Heliolites bohemicus Wentz. Längsschnitt, fünfmal vergrößert. Polypare mit Querböden, engröhriges Cönenchym. Obersilur; Beraun, Böhmen. Aus v. Stromer.

Die Stellung dieser Formen ist eine viel umstrittene. Moseley, Nicholson, Bourne sahen enge Beziehungen zwischen diesen paläozoischen Formen und Heliopora; die Mikrostruktur und die echten Septen unterscheiden sie aber aufs schärftse von dieser, wie denn auch Hinde, Lindström, Weissermel, Kiär gegen Verbindung mit Heliopora ankämpften. Steinmann reiht sie in die Zoantharia ein und sieht in ihnen die Vorfahren der Stylinidae sowohl wie der Stylophoridae und Pocilloporidae, also von Hexakorallen. In der Tat mögen sie den Hexakorallen, vielleicht auch den † Tabulaten (? † Favositidae) erheblich näher stehen als den Alcyonaria.

c) † Archaeocyathida. Im marinen Unter- (und Mittel-?) Kambrium[1]) von Nordamerika, Sibirien, Australien, Frankreich, Spanien, Sardinien, ?Südwestafrika kommen nicht selten kegel- und hornförmige Kalkkörper mit trichterförmigem Hohlraum vor. Eine äußere und innere poröse bis löcherige Wandschicht wird durch zahlreiche, meist unregelmäßige, poröse Septen verbunden, welche von bödenartigen Bildungen gekreuzt sein können: †Archaeocyathus Bill., †Ethmophyllum Meek, †Coscynocyathus, †Protopharetra Bornem. †Spirocyathus Tayl. u. a. m. Sie wurden als Schwämme erklärt (Billings, Walcott, Steinmann), als Korallen (Meek), als Zwischendinge zwischen Schwämmen, Korallen, Medusen, (Bornemann), als Foraminiferen (Dawson), schließlich auch als Pflanzen, als Verwandte der rezenten Acetabularia (v. Toll), resp. der tertiären †Acicularia (Siphoneen). Wand- und Septenbildungen lassen an Anthozoen denken; Sicherstellung ist jedoch nicht möglich.

[1]) Den †Archaeocyathida ähnliche Gebilde kommen nach einer neuesten Mitteilung von C. D. Walcott vielleicht schon im Präkambrium vor: †Atikokania Walc., Steeproksee, Ontario, Canada.

D. Geologische Verbreitung und Bedeutung der Anthozoa.

Im Kambrium sind allein die ihrer Stellung nach unsicheren †Archaeocyathida vertreten. Mit dem Untersilur beginnen spärlich die †Tetracoralla (†Zaphrentidae, †Cyathophyllidae [†Columnaria]) und †Tabulata. Während des ganzen Paläozoikums herrschen diese beiden Gruppen und blühen (mit den †Heliolitida) ganz besonders im Obersilur und Devon. Beide gehen im jüngeren Paläozoikum schnell zurück. Seit der Trias ist die Herrschaft an die Hexacoralla abgegeben, welche besonders im oberen Jura, in der Kreide und im Alttertiär in größter Formenfülle entwickelt sind. Neben ihnen kommen im Mesozoikum noch ganz vereinzelte †Tabulaten vor. Vom Unterjura ab treten zu den Zoantharia die Alcyonaria, ohne jedoch irgend welche Bedeutung für die Zusammensetzung fossiler Korallenfaunen zu gewinnen.

In reichstem Maße sind die Anthozoa als Bildner von Riffkalken, welche häufig ± stark dolomitisiert sind, geologisch bedeutsam geworden. Schon im Obersilur von Gotland, Estland (Dagoe), Böhmen, Shropshire, Nordamerika kennt man zahlreiche Korallenriffe, an deren Aufbau beteiligt sind †Tetracoralla (besonders †Cyathophylliden, dann auch †Zaphrentiden und †Cystiphylliden), †Tabulata (†Favositidae; †Favosites, †Alveolites), †Heliolitida (dazu kommen noch zahlreiche hydrozoide †Stromatoporida, ferner †cryptostome und †trepostome Bryozoa). Aus ganz ähnlichen Komponenten (unter besonders starker Beteiligung der †Stromatoporiden) sind die weit verbreiteten Riffkalke besonders des Mittel- und Oberdevon der Eifel, Westfalens, Hessens, des Harzes, der Alpen, Frankreichs, Südwestenglands, Nordamerikas, Australiens aufgebaut. Im Kohlenkalk Westeuropas sind es namentlich axophyllide †Cyathophylliden (†Lithostrotion, †Lonsdaleia), welche mit einigen †Tabu-

laten († Favositiden, † Chaetetiden) Riffe bauen. Verhältnismäßig sehr wenig ist von Riffbildnern (von Korallen überhaupt) aus permischer Zeit bekannt: einzelne † Cyathophylliden († Lonsdaleia), dann † Zaphrentidae und † Cyathoxonidae († Polycoelia), † Tabulaten († Favosites, † Michelinia).

In der oberen alpinen Trias spielen als Riffbildner die Hexakorallen Amphiastraeidae († Calamophyllia), Astraeidae, einige Fungidae, besonders † Thamnastraea und Verwandte (neben zahlreichen Einzelkorallen) die dominierende Rolle, welche ihnen durch das ganze Mesozoikum bleibt. Weit verbreitet sind Riffbildungen besonders im Oberjura westeuropäischer und alpin-mediterraner Gebiete (in welch letzteren auch die hydractinienähnlichen † Ellipsastinien und † Sphaeractinien häufig sind). Die in der Unterkreide fast ganz auf alpin-mediterrane Regionen beschränkten, in der Oberkreide auch bis Holland, Dänemark, Mexiko verbreiteten Riffbildungen werden im wesentlichen noch von den im Jura vorherrschenden Amphiastraeiden, Astraeiden, Fungiden gebaut, zu denen sich neben zahlreichen Stylophorideae die Madreporidae und Poritidae gesellen.

Die alttertiären Riffe der Nord- und Südalpen, der Pyrenäen, Arabiens, Ost- und Westindiens sind noch reich an Astraeidae und Fungidae, aber die Madreporidae und Poritidae gewinnen jetzt wesentlich an Bedeutung, welche in den jungtertiären Korallenriffen des Rote-Meergebietes, Javas, Japans, seltener in Mittelfrankreich, Italien, im Wiener Becken, sehr erheblich hervortreten. Die wesentlich auf tropische Gebiete beschränkten Korallenriffe der Jetztzeit sind ganz vorwiegend von den Madreporidae und Poritidae aufgebaut, neben denen Astraeidae (darunter recht häufig Favia-Verwandte mit mäandrischen Kelchen). Fungidae, Oculinidae, Eupsammiidae (ferner ganz wesentlich hydrocoralline Milleporidae, dann Kalkalgen: Lithothamnium u. a.) beteiligt sind.

Unter den fossilen Korallenriffen herrscht meist die Form nicht besonders mächtiger Polster, Linsen, Decken, Stöcke vor. Größere Mächtigkeit ist selten: die an 1000 m messenden devonischen Riffkalke der Karnischen Alpen, die triadischen Riffe der südtiroler Dolomiten. Atollbildungen, wie häufig bei rezenten Riffen, sind fossil selten: vereinzelt sind sie im obersten Jura Süddeutschlands als Schwammriffe krönende Riffkränze erkennbar.

Das Vorkommen fossiler riffbildender Korallen in höheren Breiten, z. B. im Silur des arktischen Nordamerika, darf nicht als den heutigen Riffbildnern klimatologisch gleich gedeutet werden. Für die in gemäßigten Zonen und weiter polwärts vorkommenden paläozoischen Riffbildner, die † Tetracoralla, † Tabulata und † Heliolithida läßt sich als notwendige Lebensbedingung lediglich flaches, klares Wasser erkennen, nicht aber Abhängigkeit von bestimmter Temperatur erweisen.

II. Klasse. Scyphozoa (Scyphomedusae, Acalephae).

Durch vereinzelte, bis auf das untere Kambrium (Eophytonsandstein von Lugnås, Westergotland) zurückgehende Funde von Abdrücken und von Ausgüssen der Gastralräume (und? von Schleppspuren: Eophyton) wird das hohe Alter der Scyphomedusen bewiesen. Die paläozoischen, als †Medusina Torr., †Laotira, †Brooksella, †Dactyloidites, †Peytoia Walc. aus dem Kambrium Skandinaviens, Böhmens, Nordamerikas, aus dem Silur von Schweden, dem Devon von Hessen, dem Perm von Thüringen beschriebenen Formen — seltener Abdrücke von Randzonen, meist Ausgüsse der Mundöffnungen,

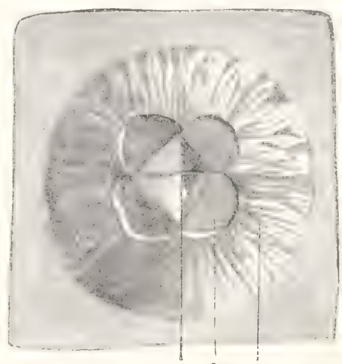


Fig. 10. Fossile Scyphozoe. †Medusina costata Torr. a Mundöffnung, b Genitaltaschen, c Abdruck der Randzone. (Die Ausgüsse des Gastralraumes und der Genitaltaschen wurden früher als †Spatangopsis beschrieben.) Unterkambrium, Eophytonsandstein; Lugnås, Westergotland. Aus v. Stromer.

Gastralräume und ?Genitaltaschen — lassen allerdings kaum mehr erkennen als die Zugehörigkeit zu Quallen. Besser deutbare Abdrücke zum Teil recht großwüchsiger Formen sind aus den feinkörnigen lithographischen Schiefern des oberen Jura von Solnhofen, Eichstädt, Pfalzpaint in Bayern erhalten: teils rühren sie von Coronatae her (†Paraphyllites Maas, †Ephyropsites v. Amm.), teils von Discophora (†Rhizostomites Haeckel, †Myogramma und †Canna-

stomites Maas). Aus der Unterkreide (Teschener Schichten) der mährischen Karpathen beschrieb Maas Abdrücke einer an die lebenden Atolla und Periphylla erinnernden Coronate: †Atollites Maas; eine ähnliche Form erwähnt Zuber aus dem Kreideflysch der Karpathen.

Das Vorkommen von Quallenabdrücken in z. T. grobkörnigen, kambrischen Sandsteinen Böhmens und Skandinaviens ist überraschend; man könnte daraus wohl auf widerstandsfähigere Gewebe der paläozoischen Quallen schließen und auf Bedeckung durch schnell verfestigtes Sediment.

III. Klasse. Hydrozoa.

Fossile Hydrozoen sind aus den Ordnungen der Hydrocorallina, Tubularia und Campanularida nur spärlich seit dem Tertiär bekannt. In marinen Ablagerungen, besonders in Kalken, sind seit dem älteren Paläozoikum eine Menge von Typen bekannt geworden, welche sich durch die kalkigen Skelettbildungen ihrer Kolonien teils den Hydrocorallinen, teils den Tubularien nähern, teils zu beiden Ordnungen lose Beziehungen zeigen (†Stromatoporida); dann sind noch im Paläozoikum Formen mit chitinösen Skelettbildungen, die †Graptolithida, weit verbreitet, welche manche Aehnlichkeiten mit den Campanularien zeigen.

a) Hydrocorallinae. Vereinzelt sind die rezenten Gattungen Millepora L. und Stylaster Gray fossil im Tertiär gefunden.

Den Hydrocorallinen nahegestellt werden verschiedene, seit dem Karbon bekannte, knollige und ästige Stöcke bildende Formen, deren Skelett den ± unregelmäßig maschigen Bau der Hydrocorallinen zeigt, die aber nur Zooidröhren einer Gattung, nur Gastroporen, besitzen: †Myriopora Volz, Karbon; † Milleporidium Steinm.; †Millestroma Greg., Jura; †Axopora E. u. H., mit Säulchen in den Gastroporen, Jura.

b) Tubularia (Athecata). Der seit dem Tertiär bekannten, häufig Schneckenschalen inkrustierenden Hydractinia v. Ben. nahestehende Formen, deren inkrustierende Stöcke meist aus einer größeren Anzahl von Lamellen aufgebaut sind, kennt man aus dem Tertiär West- und Südeuropas, Aegyptens, Nordamerikas: †Paractinia V. d. Regny., †Cyclactinia V. d. R., †Kerunia M.-Eym.

An die Tubularien werden gewöhnlich Formen aus marinen Kalken des Mesozoikum und Tertiär angeschlossen, deren knollige, ellipsoidische bis kugelige, zum Teil Fremdkörper umkrustende Stöcke im Bau des kalkigen Skeletts Aehnlichkeit mit Hydractinien zeigen. Die im Tithon und der Unterkreide der Alpen und Mittelmeerländer häufigen, ellipsoidischen Knollen von †Ellipsactinia Steinm. sind aus ± dicken, konzentrischen, maschigen Kalkblättern (Laminae) gebaut, die von feinen Zooidröhrchen durchsetzt sind; in den Interlaminarräumen stehen spärliche Vertikalpfeilerchen. Die sonst gleiche †Sphaeractinia Steinm. hat weite Interlaminarräume mit zahlreichen Pfeilerchen. Bei der kugeligen, einen Fremdkörper einschließenden †Parkeria Carp. (Cenoman), früher als Foraminifere gedeutet, sind die Interlaminarräume der konzentrischen, von äußerst feinen Zooidröhrchen durchsetzten Kalklagen durch zahlreiche Pfeiler kammerartig geteilt. Die ähnliche †Loftusia Brady (Eocän) hat dünne konzentrische Kalkblätter und sehr zahlreiche Pfeilerchen in den Interlaminarräumen. †Heterastridium Reuß (alpine Trias) bildet rundliche Körper mit warziger Oberfläche und runden Zooidöffnungen; im Innern des aus radialen, zum Teil anastomosierenden Bälkchen gebauten Stockes sind die Zooidröhren oben geschlossen (Fig. 11).

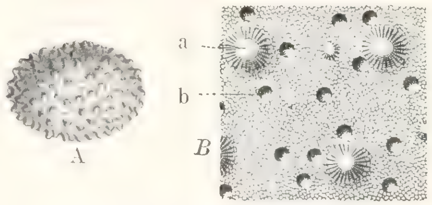


Fig. 11. Fossile Tubularie? †Heterastridium monticularium Dunc. A Stock von der Seite, B vergrößerte Oberfläche. a Höcker, b Mündungen der Zooidröhren. Obertrias, Balkan. Nach Steinmann. Aus v. Stromer.

c) † Stromatoporida. Vom Untersilur bis ins Mesozoikum, besonders häufig im Obersilur und Devon, kommen in marinen Kalken fladen- und polsterförmige, knollige bis über kopfgroße Stöcke der †Stromatoporiden vor, die in ihrem Skelettbau Beziehungen sowohl zu den Hydrocorallinen wie zu den Hydractinien zeigen, ohne daß ihre Stellung zu lebenden Hydrozoen bestimmt zu fixieren ist. Man beurteilt sie wohl am richtigsten als paläo-mesozoische Parallelgruppen zu den Hydrocorallinen-Tubularien. Konzentrische, meist wellig und buckelig gebogene Kalkblätter, durch zahlreiche Vertikalpfeilerchen in den Interlaminarräumen verbunden, bauen den Stock auf. Das Skelett ist von feinen Kanälchen durchzogen, die entweder die Laminae siebartig durchsetzen (†Atinostroma Nich., †Clathrodictyon Nich., Silur-Devon) oder, unregelmäßig gewunden verlaufend, ihnen eine milleporidenähnliche Struktur verleihen († Stromatopora Gf., Silur-Devon, ? Jura, Kreide; †Stromatoporella Nich., Devon, Karbon. Die meist mit Poren und Höckerchen besetzte Oberfläche der Laminae zeigt häufig radial geordnete Rinnchen, Astrorhizen, die von einer Pore oder einem Höcker ausstrahlend, schräg in die Laminae hineinziehen. Bei manchen Formen kommen Vertikalröhren mit Querböden, aber ohne besonders differenzierte Wand vor: †Stromatopora z. B.). Die Unterseite der Stöcke ist häufig von einer dichten, runzeligen Epithek überzogen (Fig. 12).

Die Hauptverbreitung der †Stromatoporiden

fällt ins Obersilur und Devon, wo ihre Polster und Knollen großen Anteil an dem Aufbau von Korallenriffen haben (Gotland, Eifel, Böhmen, England), und wo manche von ihnen als Inkrustierungen von Korallen vorkommen („Caunopora" Lonsd. = Inkrustierung von †Syringoporen). Vereinzelt sind sie bis ins Mesozoikum zu verfolgen: †Lithopora Tornq., Trias; †Milleporella Den., Kreide; †Stromatopora selbst in ?Jura und Kreide; †Actinostromaria M. Ch. Kreide.

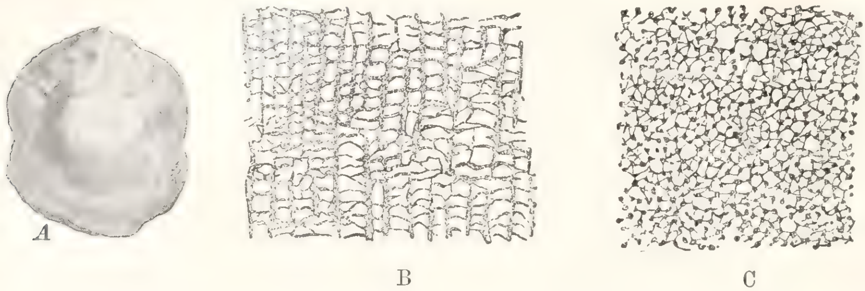


Fig. 12. †Stromatoporida. A †Stromatopora typica Ros. Stockoberfläche mit Astrorhizen. Obersilur, England. Aus v. Stromer. B, C †Actinostroma intertextum Nich. B Vertikalschnitt durch Pfeiler und Laminae, C Schnitt ± parallel zur Oberfläche. Obersilur; Wenlock, England. Aus Zittel.

Die aus dem Perm Indiens beschriebenen †Disjectipora Waag. und Wentz. und Verwandte besitzen unregelmäßig gebogene Vertikalröhren mit Wirteln ampullenartiger Hohlräumchen. Sie stehen den †Stromatoporiden wohl nahe, ebenso wie die knolligen und krustenförmigen Körper der †Spongiostromidae Gür. (?Praekambrium, ?Kambrium, Obersilur, Karbon), deren Kalklamellen aus einem lockeren, unregelmäßigen Gitterwerk von verzweigten Kalkstäbchen gebaut sind (†Cryptozoon Daws. Walc., †Spongiostroma Gür., † Chondrostroma Gür.).

d) Campanularida (Thecata, Calyptoblastida). Von den durch chitinöses Periderm ausgezeichneten Halecidae, Plumularidae, Campanularidae, Sertularidae sind fossil nur äußerst spärliche Reste der Sertulariden (Sertularella polyzonias L.; Diluvium, Ayrshire) bekannt geworden. Walcott's Angabe über „Sertularians" im Mittelkambrium von Britisch-Kolumbien ist vorläufig nicht weiter belegt.

e) †Graptolithida (Graptolithen). In marinen Gesteinen vom Oberkambrium bis zum Unterkarbon, besonders zahlreich in kohligen Schiefern, kommen die als †Graptolithen (†Graptolithus Linné) bezeichneten Gebilde vor: zarte, vielfach wie Laubsägeblätter aussehende, einfache, stabförmige oder gebogene († Graptoloidea axonophora), in einfache Aeste gespaltene († Graptoloidea axonolipa) oder auch maschig verzweigte, trichter-, korb- und buschförmige Kolonien († Dendroidea). Sie sind zusammengesetzt aus reihenförmig, seltener bündelförmig, meist dicht aneinander gelagerten, kleinen, röhrigen Zellen. Die Zellen (Theken, Hydrotheken) einer Kolonie (Rhabdosom, Hydrorhabd) stehen meist schief zur Längsrichtung der Kolonie. In ihren Proximalteilen kommunizieren sie miteinander direkt oder in einem gemeinsamen Kanal; ihr Distalteil, die Mündung, ist meistens schief abgeschnitten, selten ist sie verengt, sie kann lappig oder in Stacheln ausgezogen sein.

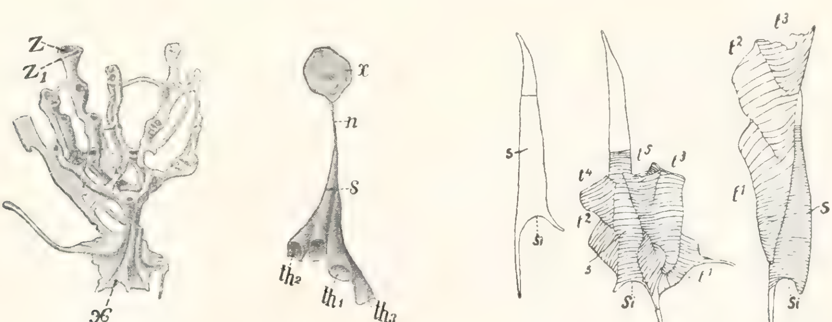
α) Morphologie und Koloniebildung. Das ursprünglich wohl chitinöse Wandskelett, das Periderm (Perisark) der Zellen und Kolonien zeigt (nach Perner, Gürich, Wiman) eine dichte, schwärzliche Wandschicht, deren Zuwachsstreifen von rechts und links (? immer) alternierend aneinander stoßen; außen und innen folgt je eine aus Kalkspatkriställchen struierte Lage unbekannter Herkunft und Bedeutung, deren jede von einer äußerst dünnen braunen Deckschicht überzogen ist. Bei den †Retiolitidae ist die Wandschicht zu einem feinen Maschenwerk von Chitinstäbchen geworden. In Schiefern ist das Periderm häufig als lichtes, glänzendes, silikatisches Häutchen (Gümbelit), in Kalken als dickere, schwärzliche, oft mit Pyrit imprägnierte Membran erhalten.

Bau der Rhabdosome. Nach den Untersuchungen namentlich von Wiman, Holm, Frech, Rüdemann ist der Ausgang der recht verschiedenartigen Kolonien eine tütenförmige Anfangszelle, die Sicula, deren quere Zuwachsstreifen zeigender Aperturalteil durch am Rande gegenüberstehende Zacken und Spitzen bilaterale Symmetrie besitzt. Der spitzige, glatte oder fein längsgestreifte Initialteil läuft in einen (?immer) hohlen Faden aus, das Nema, mittels dessen die Sicula direkt oder meist durch eine ± vierseitige Haftscheibe an Fremdkörper befestigt sein kann († Graptoloidea axonolipa und † Dendroidea). In

der Wand der Sicula bildet sich bei den † Graptoloidea axonophora ein steifer, elastischer Chitinstab aus, die Virgula; diese läuft im Nema entlang und zieht, von einer engen Chitinröhre, dem Nemacaulus, umgeben, durch das ganze Rhabdosom.

Die der Sicula folgenden Zellen sind entweder gleichartig, monomorph († Graptoloidea axonolipa und axonophora) und enthielten nur Nahrungspolypen oder das Rhabdosom wird aus ungleichen, trimorphen Zellen aufgebaut, aus kleinen Knospungszellen, aus größeren Nahrungszellen und aus kleinen Geschlechts- oder Wehrzellen († Dendroidea).

Der Aufbau eines Rhabdosoms geht so vor sich, daß aus der Sicula wandständig, doch sonst in verschiedener Lage und verschiedener Entfernung vom Siculaanfang, eine erste Theka sproßt; hierauf treten bei den verschiedenen Hauptgruppen der Graptolithen verschiedene Differenzierungen des Baues ein. Bei den †Dendroidea (Rüdemann, †Dictyonema flabelliforme) sproßt aus der von der Sicula stark divergierenden ersten Theka bald eine zweite, eine dritte und vierte zweigen ab; ± in Kreuzstellung geordnet führen sie zur Bildung kurzer Aestchen, welche sich schnell vielfach verzweigen. Der einzelne Rhabdosomast wächst, indem in einer Knospungszelle je eine neue Knospungs-, Nähr- und Geschlechts- oder Wehrzelle entsteht; verzweigt wird ein Ast dadurch, daß von Zeit zu Zeit in einer Knospungszelle neben einer Nährzelle zwei Knospungszellen entstehen, deren jede, dann wieder die drei Zellformen produzierend, zum Anfang eines neuen Aestchens wird (Wiman). Die vielfach beobachtete Verbindung benachbarter Aestchen wird durch Fortsätze am Mundrande der Nährzellen bewerkstelligt. Bei den zwei- und mehrästigen † Graptoloidea axonolipa knospt aus der ersten Theka die zweite, richtet sich aber um die Sicula biegend (Holms Verbindungskanal bauend) der ersten gegenüber ± spiegelbildlich. Dadurch, daß nun aus der ersten wie aus der zweiten Theka je eine Reihe gleichartiger Theken knospt, entstehen einzeilig zweiästige Rhabdosome; frühere oder spätere dichotome oder monopodiale Spaltung (so, daß eine seitliche Tochtertheka auch zum Ausgang einer neuen Zellreihe wird) führt zur Bildung vier- und mehrästiger Rhabdosome. Die erste Verästelung kann schon auf die erste und zweite Theka folgen. Die Zellmündungen divergieren zwar von der Siculamündung, aber die Zellen sind der Sicula ± gleichsinnig gerichtet; ihre Richtung ändert sich nur mit verschiedener Biegung der Aeste des Stockes. Die Rhabdosome der † Axonolipa wachsen (wie die der † Dendroidea) in sicularer, distaler Richtung. Bei den unverzweigten † Graptoloidea axonophora knospt aus der ersten Theka die zweite, aus dieser die dritte, hieraus die vierte usw.; und zwar richten sich die gleichartigen Zellen entweder alternierend sprossend nach rechts und links (1, 3, 5..., 2, 4, 6...; † Diplograptidae, † Climacograptidae, † Retiolitidae) und bauen so zweizeilige Rhabdosome auf; oder die Theken folgen einzeilig gleichgerichtet aufeinander



13 14 15 16 17

Fig. 13 bis 17. Anfänge der Rhabdosome von †Graptolithen. Fig. 13. †Dictyonema cavernosum Wim. (sessile †Dendroidee). Untersilur, Feuerstein; Geschiebe, Gotland. x Wurzelschopf mit stoloartigen Ausläufern, z Nährzelle, z_1 Geschlechts- oder Wehrzelle. Nach Wiman aus Zittel. Fig. 14. †Tetragraptus fruticosus Hall (pseudo-planktonischer axonoliper †Graptolith). Untersilur, Deephill, New York. n Nema, s Sicula, th_{1-3} die drei ersten Theken, x Haftscheibe. Nach Rüdemann aus Zittel. Fig. 15 bis 17. Holoplanktonische axonophore †Graptolithen. Vergrößert. Nach Wiman aus Zittel. Fig. 15, 16. †Diplograptus gracilis Roem. Sicula s (Fig. 15) und Sicula mit den fünf ersten Theken t_{1-5} (Fig. 16) eines Diplograptiden. Fig. 17. †Monograpttus (†Pristiogr.) dubius Sueß. Sucula s mit den drei ersten Theken t_{1-3} eines †Monograptiden (si Siculamündung).

(1, 2, 3, 4...; † Monograptidae). Dabei sind hier die Zellmündungen, nachdem die erste Theka anfangs in der Richtung der Siculamündung wuchs und dann umkehrte, der Siculamündung ± entgegengesetzt, proximal gerichtet; das Rhabdosom eines Axonophoren wächst also in antisicularer Richtung, indem die neuen Theken an der sich verlängernden Virgula gewissermaßen aufwärts klettern.

Der Querschnitt durch das Rhabdosom eines Axonophoren oder den Ast eines Axonolipen trifft zwei respektive vier gleichartige, in Reihen geordnete Zellen, der durch den Ast eines Dendroiden trifft meist 6 (und mehr) ungleichartige, in Bündeln geordnete Zellen.

Das stabförmige, unverzweigte Rhabdosom der Axonophoren, die viel- bis zweiästige Kolonie der Axonolipen und die buschige, maschig verästelte Kolonie der Dendroideen sind, weil je aus einer Sicula hervorgegangen, gleichwertige Bildungen, je ein Rhabdosom. Eine besondere Form der Koloniebildung wurde bei Axonophoren beobachtet: Rüdemann konnte bei †Diplograptus und †Glossograptus es feststellen und Horn bei Climacograptus es wahrscheinlich machen, daß hier mehrere stabförmige Rhabdosome mit den antisicularen Enden ihrer Virgulae zu einem „Funiculus" zusammenlaufend in einer Zentralscheibe vereinigt sind; sie bilden eine Großkolonie (Synrhabdosom, Rüdemann), welche mit einer Schwimmblase (basal cyst, pneumatophor, Rüdemann) versehen ist (Fig. 18).

Die Struktur der Graptolithenrhabdosome orientiert im wesentlichen nur über

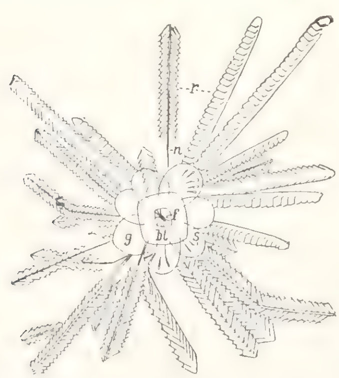


Fig. 18. †Diplograptus pristis Hall. Untersilur. Uticaschiefer; Dodgeville, New York. Flachgedrückte Großkolonie von oben gesehen. bl Schwimmblase (Pneumatophor), darunter f „Funiculus" in Zentralscheibe, von der die Rhabdosome r mittels der Nemacauli n herabhängen; unter der Zentralscheibe Gonocysten g mit jugendlichen Siculae s. Nach Rüdemann. Aus v. Stromer.

das Wachsen durch Knospung neuer Zellen. Nach einer Beobachtung von Wiman an † Dictyonema cavernosum kann bei † Dendroideen eine Vergrößerung des Stockes außer durch Knospung an den Aesten auch durch Stolonen vor sich gehen, welche, von einem Wurzelschopf oder -stamm ausgehend, zum Sprossen neuer Teilkolonieen führen.

Außer der Vergrößerung der Rhabdosome durch Knospung neuer Theken muß Vermehrung der Graptolithen (auf geschlechtlichem Wege) durch Produktion neuer Siculae stattgefunden haben. Nachweise für solche Vorgänge sind mehrfach versucht worden. Die bei †Lasiograptus Whitfieldi Hall (bimucronatus Mich.), einem axonophoren †Diplograptiden, beobachteten lappigen Seitenanhänge des Rhabdosoms wurden mehrfach als „Gonangien", als Geschlechtszellen, gedeutet; nach Rüdemann sind sie lediglich Ausbreitungen des hier sehr dünnen Periderms an den unteren Mundrändern der Theken. Die Deutung der kleineren „Geschlechtszellen" an den Rhabdosomen von † Dendroideen als Behälter für Regenerationskörper ist ganz unsicher. Lediglich bei †Diplograptiden (†Axonophora) konnte Rüdemann Bildungen nachweisen, deren Deutung als Behälter für Regenerationskörper möglich und wahrscheinlich ist. Zwischen dem Pneumatophor und der Zentralscheibe treten blasenförmige Gebilde auf, Gonocysten, in denen jugendliche Siculae vorhanden sind. Zum Teil müssen diese, aus der Gonocyste hinaustretend, mit der Großkolonie in Verbindung bleibend, zu neuen Rhabdosomen geworden sein, zum Teil aber schwärmten die Siculae wohl aus (sie sind in großer Zahl isoliert neben den Großkolonien von †Dipl. pristis auf einer Platte des Uticaschiefers im Untersilur von New York gefunden worden), produzierten eine Schwimmblase, ein längeres Nema, neue Gonocysten usw., und wurden zu einer neuen Kolonie.

β) Lebensweise. In verschiedener Art waren die Rhabdosome der Graptolithen an sessile (benthonische), pseudo- und holoplanktonische Lebensweise angepaßt. Bei zahlreichen †Dendroideen ist der Proximalteil der buschigen bis korb- und trichterförmigen Kolonie zu einem wurzelartigen Stamm, zu einer Wurzelscheibe oder zu einem Geflecht von Chitinfäden umgestaltet; mittels solcher Bildungen mögen sie sessil, ihre Thekenmündungen aufwärts kehrend, gelebt haben, und zwar entweder direkt auf den Boden oder auf bodenständige Pflanzen geheftet. Andere Dendroideen († Dictyonema e. p.) lebten, mittels Nema und Haftscheibe an treibende Pflanzen geheftet, pseudoplanktonisch;

die Kolonien hingen wie Glocken von den Wirten abwärts gerichtet. Auch die † Axonolipa waren durch ein längeres oder kürzeres Nema mit einer Haftscheibe verbunden († Tetragraptus, † Didymograptus, † Staurograptus, † Bryograptus u. a. m.), oder der Proximalteil der Kolonie war von der Haftscheibe umgeben († Dichograptus), mittels welcher Befestigung an treibenden Pflanzen ermöglicht wurde; sie lebten wohl durchgängig als Pseudoplankton. Für die † Axonophora muß wohl allgemein holoplanktonische Lebensweise angenommen werden. Das ist wenigstens für die mit Schwimmblasen versehenen Großkolonien von † Diplograptiden und † Climacograptiden als sicher anzunehmen, welche ähnlich den Siphonophoren treibend gelebt haben müssen. Durch ruderförmige Verbreiterungen an den distalen, sicularen Enden der Rhabdosome, oft zwischen dornartigen Ausläufern der Sicula, wurde das Schweben erleichtert, vielleicht auch eine Vertikalbewegung der Großkolonie ermöglicht. Auch an Einzelrhabdosomen sind Schwimmblasen beobachtet († Climacograptus parvus Hall); danach wären die Axonophora nicht immer als Synrhabdosome ausgebildet gewesen.

Für die hier im Einklang mit Lapworth, Rüdemann und Frech gegebene Beurteilung der Lebensweise der † Graptolithida spricht auch ihr Vorkommen (s. unten), das sich nicht mit den von Richter, Geinitz, Scharenberg, Jaekel, Wiman geäußerten Ansichten verträgt, nach denen die Graptolithen durchweg sessile Benthostiere gewesen seien.

γ) Systematische Stellung. Zur Beurteilung der viel diskutierten systematischen Stellung der † Graptolithen können zunächst nur die † Dendroidea herangezogen werden, deren Rhabdosome mit ihren trimorphen Zellen unstreitig manche Aehnlichkeiten mit den Kolonien der calyptoblastiden Plumularien aufweisen. Aber den † Dendroideen fehlt, wie den Graptolithen überhaupt, der Cönosarkkanal der Calyptoblastiden; die Embryonalentwickelung der Plumularien zeigt kein Siculastadium, und eine direkte Parallelisierung der Dendroideentheken mit den Hydrotheken und Nematotheken der Plumularien ist nicht einwandfrei möglich. Das sehr große Zeitmaß, welches den letzten Dendroiden (Unterkarbon) von den erst seit dem Diluvium bekannten Calyptoblastiden trennt, sollte auch gegen engere Verbindung sprechen. Die oberflächliche Aehnlichkeit, welche in der Anordnung der Theken zwischen Sertularien, Campanularien, Perisiphonien und verschiedenen Gruppen der † Graptoloidea zu erkennen ist, kann nach dem Aussterben der letzteren im Silur respektive im Unterdevon nicht höher bewertet werden denn als Homöomorphie. Aus Rüdemanns Hinweis auf die durch die Graptolithensicula sich ergebende Parallele zur Embryonalentwickelung des gymnoblastiden Eudendrium läßt sich gewiß keine engere Verwandtschaft mit athekaten Hydrozoen konstruieren. Die Sicula und die ersten Theken der † Axonolipa zeigen Aehnlichkeit mit dem Stockanfang der tabulaten Koralle † Pleurodictyum; damit wird aber nur eben der Cölenteratencharakter der Graptolithen hervorgehoben. Die Graptolithen sind ausgestorbene Hydrozoen, welche eine paläozoische Parallelgruppe zu den känozoischen Calyptoblastiden (Campanularida) bilden, ohne mit ihnen in direkter, genetischer Beziehung zu stehen.

Schepotieff will die axonophoren † Monograptiden mit dem rezenten Pterobranchier Rhabdopleura verbinden. Trotz struktureller Aehnlichkeit der Periderme fehlen überzeugende Beweise. Bei Rhabdopleura fehlt ein Aequivalent der Sicula; die † Monograptiden entbehren der Quersepten am Grunde der Theken, und schließlich zwingt nichts zur Gleichsetzung der in ihrem Bau unbekannten Monograptuspolypen mit den Weichkörpern der Rhabdopleurakolonie.

δ) Systematik und Stammesgeschichte.

Nach Lapworth, Frech, Rüdemann u. a. lassen sich die Graptolithen gemäß dem Bau der Rhabdosome in die zwei Sektionen † Dendroidea und † Graptoloidea scheiden.

(I. sect.) † Dendroidea, Oberkambrium-Mitteldevon, Unterkarbon (Fig. 13, 19). Die vielfach maschig verästelten, seltener fiederig verzweigten, trichter-, korb-, buschförmigen Rhabdosome ohne Virgula werden aus trimorphen



Fig. 19. † Dendroidea. † Dictyonema flabelliforme Eichw. Oberkambrium, New York, ausgewachsenes Rhabdosom. $^3/_4$ natürlicher Größe. n Nema. Nach Rüdemann. Aus Zittel.

Theken aufgebaut (s. S. 719). †Dictyonema Hall, Oberkambrium-Mitteldevon, Unterkarbon; †Dendrograptus Hall, Oberkambrium-Untersilur; †Callograptus Hall, Tremadoc-Untersilur; †Desmograptus Hopk., Untersilur-Mitteldevon; †Ptilograptus Hall (mit fiederig verzweigten Aesten), Tremadoc-Obersilur, u. a. m.

Die †Dendroideen sind als Ausgangsstamm der Graptolithen aufzufassen. In ihnen vollzog sich, wie aus verschiedenen Arten von †Dictyonema hervorgeht, die Umformung von sessilen Typen mit ± groben Wurzelbildungen zu pseudoplanktonischen, von treibenden Pflanzen mittels Haftscheibe und Nema herabhängenden. Diese pseudoplanktonischen Formen leiten hinüber zu den

(II. sect.) †Graptoloidea, deren Rhabdosome aus monomorphen Theken gebaut sind. Oberkambrium-Unterdevon. Von diesen stehen den Dendroideen zunächst die pseudoplanktonischen

(1. subsect.) †Axonolipa; Oberkambrium, Untersilur. Die einzeilig geordneten Zellen der viel-zweiästigen Rhabdosome — ohne Virgula — sind der Sicula meistens ± gleich, distal gerichtet (Fig. 14, 20, 21).

zwar auf mehreren verschiedenen Linien, so daß die mit auf die Zahl der Verästelungen begründeten Gattungen richtiger nur gleichartige Entwickelungsstadien, nicht phyletische Einheiten sind. In †Phyllograptus ist ein besonders eigenartiger, aus vierästigen †Tetragraptus abzuleitender Typus ausgebildet: die 4 Aeste des Rhabdosoms sind mit ihren „Rückenseiten" aneinandergewachsen; in der Mitte der Kolonie verlaufen die 4 Verbindungskanäle der Theken durch Längswände getrennt nebeneinander.

Die zuletzt auftretenden, holoplanktonischen (2. subsect.) †Axonophora (Untersilur-Unterdevon), deren unverzweigte Rhabdosome eine Virgula besitzen, und deren Theken umgekehrt wie die Sicula gerichtet sind, lassen sich durch die alternierend zweizeiligen †Diplograptiden (Untersilur; (Fig. 15, 16, 18) und †Climacograptiden (Untersilur-unterstes Obersilur; Fig. 22) wahrscheinlich von zweiästigen Axonolipa, von †Didymograptus, ableiten. Dafür spricht, daß die erste Theka anfangs in der Richtung der Siculamündung wächst und dann umbiegt. Ferner ist bei der ersten und zweiten Theka von



Fig. 22. †Axonophora, †Climacograptidae. †Climacograptus parvus Hall. Untersilur; New York. Flachgedrücktes Rhabdosom. Bl Schwimmblase, m Zellmündungen, n Nemacaulus und s Sicula mit Virgula. Nach Rüdemann. Aus Zittel.

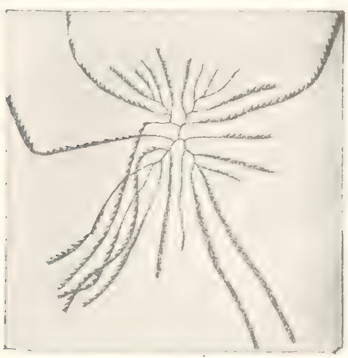


Fig. 20.

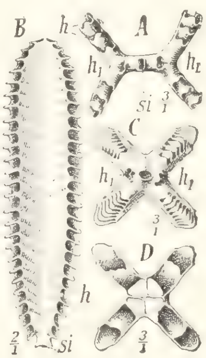


Fig. 21.

Fig. 20, 21. †Axonolipa. Fig. 20. †Goniograptus Thureui M'Coy. Untersilur; New York. Natürliche Größe. Nach Rüdemann. Aus v. Stromer. Fig. 21. A †Tetragraptus Bigsbyi Hall. Untersilur; Oeland. Rhabdosom von unten. B bis D †Phyllograptus angustifolius Hall. Untersilur; Oeland. B Rhabdosom von der Seite, C von unten, D im Querschnitt, h, h_1 Thekenmündungen, si Sicula.

Für die genetische Verbindung der †Dendroidea und †Axonolipa spricht der Umstand, daß die Kolonieanfänge der vielästigen Formen (†Staurograptus Emm., †Bryograptus Lapw., Oberkambrium, Tremadoc) denen von †Dictyonema flabelliforme z. B. äußerst ähnlich gestaltet sind. Nach den Feststellungen von Nicholson und Marr, Elles und Wood, Rüdemann gehen aus vielästigen Typen der Axonolipa wie †Clonograptus Hall, †Staurograptus und †Bryograptus achtästige †Dichograptus Salt. (Untersilur), vierästige †Tetragraptus Salt., †Phyllograptus Hall (Tremadoc, Untersilur) und schließlich zweiästige †Didymograptus M'Coy (Tremadoc, Untersilur) hervor, und

†Didymograptus — die dort je einen besonderen Ast abgeben — das bei †Diplograptiden ständige Alternieren der Theken angedeutet. Die Virgula der Axonophoren hat bei den Axonolipen in den Wandverdickungen von †Tetragraptus Amii ein Analogon.

Die bei vereinzelten †Diplograptiden (†Dimorphograptus Lapw.) und †Climacograptiden (†Monoclimacis Frech) ausgedrückte Neigung, die Theken einzeilig zu ordnen, ist bei den †Monograptiden, Obersilur- unterstes Devon — Fig. 17, 23 — [†Monograptus Gein., †Pristiograptus Jaek., †Cyrtograptus Carr., †Rastrites Barr.] zum herrschenden Charakter geworden. Durch Umwandlung der Wandschicht des Periderms in ein Maschenwerk von

Chitinstäbchen wird in der Anpassung an holoplanktonisches Leben eine Erleichterung der Skelette erreicht bei den zweizeiligen †Retiolitidae, die vermutlich teils aus Diplograptiden, teils aus Climacograptiden hervorgingen (Fig. 24).

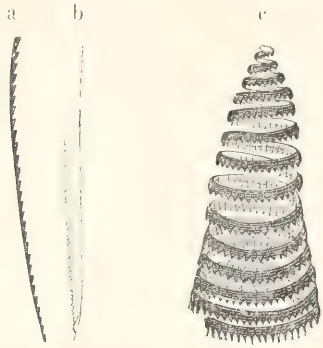


Fig. 23. †Axonophora, †Monograptidae. a †Monograptus Nilssoni Barr. Obersilur; Gräfenwerth bei Schleiz. b †Monograptus colonus Barr, mit Sicula und Virgula. Obersilur; Eliottfield, Schottland. c †Monograptus turriculatus Barr. Obersilur E_2; Prag. Alle drei natürliche Größe. Aus Zittel.

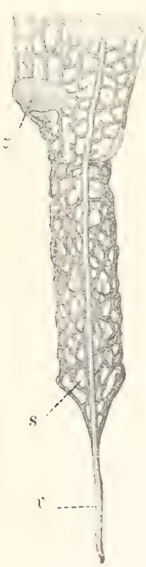


Fig. 24. †Axonophora, †Retiolitidae. †Retiolites (†Gothograptus) nassa Holm. Obersilur; Gotland. Maschenwerk des Periderms. s Sicula, v Virgula, z Unterrand einer Thekenmündung. Vergrößert. Nach Wiman. Aus v. Stromer.

ε) Geologische Verbreitung und Bedeutung der Graptolithen. Abgesehen von ganz unsicheren Resten aus dem Unterkambrium Nordamerikas und aus dem Mittelkambrium Norwegens treten die ersten Graptolithen im Oberkambrium auf, in der Zone des † Dictyonema flabelliforme, und zwar gleichzeitig †Dendroidea (†Dictyonema, †Dendrograptus) und †Axonolipa (†Bryograptus, †Staurograptus). Im Tremadoc, besonders Nordamerikas, tritt dann eine größere Zahl von Axonolipen, besonders † Dichograptiden, hinzu, welche — im Untersilur vorherrschend — die Grenze zum Obersilur nicht überschritten. Im Untersilur beginnen die Axonophoren mit † Diplograptiden und † Climacograptiden, welche im Obersilur durch die dort neben Dendroideen herrschenden † Monograptiden (und † Retiolitidae e. p.) ersetzt werden. Im untersten Devon erlöschen die †Graptoloidea mit den letzten Monograptiden; die †Dendroidea dauern bis ins Mitteldevon fort, um dann vereinzelt noch einmal im Unterkarbon von Sedalia, Mo., U. S. A. mit †Dictyonema Blairi Gurl. zu erscheinen.

Im jüngsten Kambrium und im Silur erlangten die Graptolithen ganz besondere geologische Bedeutung als Charakteristika der ,,Graptolithenschiefer“: Meist schwarze, ± kohlige, öfters durch Radiolarienskelettchen kieselige, feinstkörnige Schiefer in den verschiedensten Gebieten Europas, Nordamerikas, im westlichen Südamerika und im südöstlichen Australien, enthalten auf ihren Schichtflächen kaum irgendein anderes Fossil als Reste von Graptolithenrhabdosomen. Es sind das Ablagerungen aus tieferen, ruhigeren oder wenigstens küstenferneren Meeresteilen, an deren Aufhäufung kein gröberer terrigener Detritus beteiligt war. Das meist vollständige Fehlen benthonischer Formen in den Graptolithenschiefern ist mit ein Umstand, der für pseudorespektive holoplanktonisches Leben der meisten Graptolithen spricht. Die Meeresböden im Bereich der Graptolithenschieferfazies waren für benthonisches Leben ungeeignet; hierfür mögen weniger abyssische Tiefen als sonst besondere physikalische und chemische Verhältnisse den Ausschlag gegeben haben. Der Kohlegehalt der Graptolithenschiefer kann, wie Lapworth nachwies, nicht von den Graptolithen herrühren, er mag vielmehr auf treibende Pflanzen, die Träger der pseudoplanktonischen Typen, zurückzuführen sein.

In den Graptolithenschiefern lassen sich mit Hilfe der einzelnen Typen und Arten besondere Stufen — Dictyonema-, Phyllograptus-, Didymograptus-, Rastrites-, Colonus-, Retiolitesschiefer u. a. m. — und zahlreiche Zonen feststellen, welche über sehr große Areale in gleicher Folge und zum Teil mit den gleichen Arten verbreitet sind. Die Graptolithen, deren Reste übrigens auch in gleichaltrigen anderen Gesteinen vorkommen, sind ganz ausgezeichnete Leitfossilien für die Zeiten vom Oberkambrium bis zum Ende des Obersilur, und die Graptolithenschiefer gestatten, wie Rüdemann ausführt, die Konstruktion silurischer ,,Geosynklinalen“.

Zusammenfassung. So sehr reichhaltig auch fossiles Coelenteratenmaterial überliefert ist, so genügt es doch noch keineswegs, um die Stammesgeschichte der Coelenteraten auch nur annähernd klarzustellen. Getrennt nebeneinander stehen bereits seit kambrischer Zeit die Anthozoa und Scyphozoa; und, wie die †Graptolithida und †Stromatoporida zu schließen gestatten, waren auch schon im älteren Paläozoikum Formengruppen der Coelenteraten mindestens mit Hydrozoencharakteren differenziert; vielleicht stehen sogar die †Stromatoporiden direkt in der Ahnenreihe der Hydrocorallinen und Tubularien? In keinem der Stämme gibt das fossile Material genauere Leitlinien zur Stammesgeschichte. Selbst in dem formenreichsten Kreise, den Zoantharia, fehlt bis jetzt die Sicherheit für die Konstruktion längerer Stammlinien von den †Tetracoralla zu den Hexacoralla, auch in den einzelnen Familien sind die genetischen Verhältnisse meist recht wenig klar. Durch solche isoliert stehende Gruppen wie die †Heliolitida (mit reichlich entwickeltem Cönenchym, das sich sonst erst bei mesozoischen Hexacoralla einstellt) wird man versucht, mindestens an den jüngeren stockbildenden Hexacoralla parallele Entwickelung zu denken, und die in bezug auf ihre Herkunft ebenso dunklen †Tabulata könnten eher als paläozoische Parallelgruppen zu Alcyonariern (Tubiporiden, ??Helioporiden) aufgefaßt werden, denn als wirklich mit ihnen verwandt. Für die Herkunft der echten Alcyonaria ist uns das fossile Material eindeutige Antwort bislang schuldig geblieben.

Literatur. *Vgl. die Zusammenstellungen in* ***K. A. v. Zittel,*** *Grundzüge der Paläontologie, I. Abt. Invertebrata, 3. Aufl., 1910, S. 70 bis 131.*

J. F. Pompeckj.

Cohn
Ferdinand.

Er wurde geboren am 24. Januar 1828 in Breslau, studierte ebendort von 1844 bis 1846 Naturwissenschaften, speziell Botanik, später zu Berlin, wo er 1847 promovierte. Er kehrte darauf nach Breslau zurück, habilitierte sich im Jahre 1850 an der dortigen Universität, an welcher er 1859 zum außerordentlichen, 1872 zum ordentlichen Professor ernannt wurde. Als einer der ersten schuf er ein botanisch-mikroskopisches und pflanzenphysiologisches Universitätsinstitut, in dem er zahlreiche Schüler um sich sammelte. Er starb zu Breslau am 25. Juni 1898. Zu erwähnen sind seine Untersuchungen über den Bau von Infusorien, über die Entwickelung einer Anzahl von Algen (Haematococcus pluvialis 1850, Stephanosphaera 1852, Sphaeroplea annulina 1855, Volvox globator 1856, Oscillarien 1867 u. a.) und Pilze (Pilobolus cristallinus 1851, Empusa Muscae 1855 u. a.), die auf sorgfältigen mikroskopischen Beobachtungen fußen. Er inaugurierte 1849 mit Goeppert die in ihrer Art erste „Kryptogamenflora von Schlesien". Von größter Bedeutung sind seine Studien über Bakterien geworden. Nachdem er schon 1854 in seinen „Untersuchungen über die Entwickelungsgeschichte der mikroskopischen Algen und Pilze" Bacterium termo behandelt hatte, nahm er seit etwa 1868 seine Bakterienarbeiten im Zusammenhang wieder auf, von denen die erste den Brunnenfaden (Crenothrix polyspora (1870 bis 1871)) betreffende hier genannt sei. Er zeigte zuerst die Verwandtschaft der Bakterien zu den Spaltalgen, widerlegte für die Bakterien die Annahme einer Urzeugung indem er dartat, daß auch sie gesonderte Gattungen und Arten bilden, und wies auf die Notwendigkeit sterilisierter Nährböden zu ihrer Kultur hin. Er wurde so zum Begründer der wissenschaftlichen Bakteriologie. Sein Streben nach Popularisierung der Wissenschaft kam in seinem berühmten Buch „Die Pflanze" (Breslau 1882) zum Ausdruck.

Literatur. ***Felix Rosen,*** *in den Berichten der Deutschen Botanischen Gesellschaft, Bd. XVII, 1899, S. 172 bis 201. Dort ein Verzeichnis der Schriften Cohns.*

W. Ruhland.

Colladon
Jean David.

Geboren am 15. Dezember 1802 in Genf, gestorben 1892. Er war Professor an der École des Arts in Paris, darauf Professor der Mechanik an der Akademie in Genf. Für die Anwendung komprimierter Luft bei Tunnelbohrungen und für rasch wirkende Kompressionspumpen ohne Erhitzung erhielt er den Fourneyronpreis, veröffentlichte Untersuchungen über die Wirkung der Dampfmaschinen, gab Methoden zu deren Messung und hat auch auf dem Gebiet der Photometrie gearbeitet. 1878 wurde er zum Komiteemitglied für den Kanaltunnel ernannt. Er führte mit Sturm die erste direkte Messung der Schallgeschwindigkeit aus.

E. Drude.

Colombo
Matteo Realdo.

Gestorben 1559, Geburtsjahr unbekannt. Er stammte aus Cremona, war anfangs Pharmazeut, studierte Medizin und Chirurgie in Padua unter Vesal, folgte diesem 1544 nach längerem Aufenthalt in Venedig als Professor der Chirurgie nach Padua, übernahm jedoch schon 1546 die Professur in Pisa und 1549 auf Berufung von Papst Paul IV. eine gleiche Stellung in Rom, die er bis zu seinem Ableben bekleidete. Colombo ist unbestritten der eigentliche Entdecker des kleinen Lungenkreislaufs, den er zwar einige Jahre nach Michel Servato, aber völlig unabhängig von diesem ermittelte und auf Grund von zahlreichen Sektionen und Experimenten klar schilderte. Ueberhaupt war er nicht nur ein vorzüglicher Anatom, sondern auch ein gewandter Experimentator. Er gewann richtige Vorstellungen von der Systole und Diastole des Herzens, lieferte den Nachweis, daß die Lungenvene bluthaltig sei und betonte, daß das Blut von der ersten Herzkammer durch die Arteria pulmonalis zur Lunge und von dort durch

die Vena pulmonalis zum linken Herzventrikel gelange, mit der Bemerkung: quod nemo hactenus aut animadvertit aut scriptum reliquit. Den großen Kreislauf, den ihm seine Landsleute zusprechen, hat er noch nicht erkannt. Colombo schrieb De re anatomica libri XV, die kurz nach seinem Tode erschienen.

J. Pagel.

Conjugatae.

1. Begriff. 2. Morphologie und Physiologie. 3. Fortpflanzung. 4. Systematik und Lebensweise.

1. Begriff. Conjugaten sind einzellige, oder zu unverzweigten Fäden verbundene grüne Algen, die sich nur durch Zweiteilung vermehren. Sexuelle Fortpflanzung durch Zusammenfließen zweier gleichgestalteter Gameten zu einer Zygote.

2. Morphologie und Physiologie. a) Unterfamilie Mesotaeniaceen. Die Zellen haben einfache, porenlose, dünne Zellulosemembranen, deren äußerste Schichten gallertig verquellen, Gallerthäute umhüllen die aufeinander folgenden Zellgenerationen. Der Zellinhalt führt Zellkern, Chromatophoren und oft gefärbten Zellsaft. Die Chromatophoren sind denen der Zygnemaceen ähnlich.

b) Unterfamilie Desmidiaceen (Fig. 1). Zellhaut stets zweischalig; ihre übergreifenden abgeschrägten Ränder halten die beiden symmetrischen Schalen zusammen. Die Zellwandung ist mit Warzen, Buckeln, Wülsten oder Stacheln besetzt. Innere Wandlamelle Zellulose, äußere oft durch Einlagerungen verändert. Zahlreiche Poren, gleichmäßig oder in Gruppen über die Wandung verteilt, dienen der Gallertausscheidung. Die austretenden Gallertfäden zeigen prismatische Struktur den Poren entsprechend, nach außen verquellen sie. Größere Poren an den Zellenden vermitteln die fadenförmige Zusammenkettung der Zellen oder dienen zu einer Ortsbewegung, indem z. B. die Zellen durch abwechselnde Festheftung der Enden sich jedesmal um ihre Zellänge nach einer, etwa durch den Lichteinfall induzierten Richtung fortbewegen.

Bei der Zellteilung (Fig. 2) wird an der Vereinigungsstelle der Schalen ein Zellulosering beiderseits untergeschoben, an den die Teilungswand ansetzt. Durch ihre Spaltung in zwei Lamellen werden die beiden Tochterzellen frei. An der Trennungsstelle wächst die Lamelle zu einer der abgestoßenen Hälfte gleichenden neuen Zellhälfte aus. Besondere Fälle bei Closterium sind in der Literatur zu vergleichen. Wie die Schalen ist auch der Zellinhalt symmetrisch geordnet. Zu beiden Seiten des zentralen, in farbloser Plasmamasse liegenden Zellkernes finden sich die beiden Chromatophoren. Sie bestehen aus einem Zentralkörper und einer verschiedenen Zahl diesem aufgesetzter Radialplatten, die paarweise oder in sehr verschiedener Anordnung und Zahl vorhanden sein können. (Fig. 3).

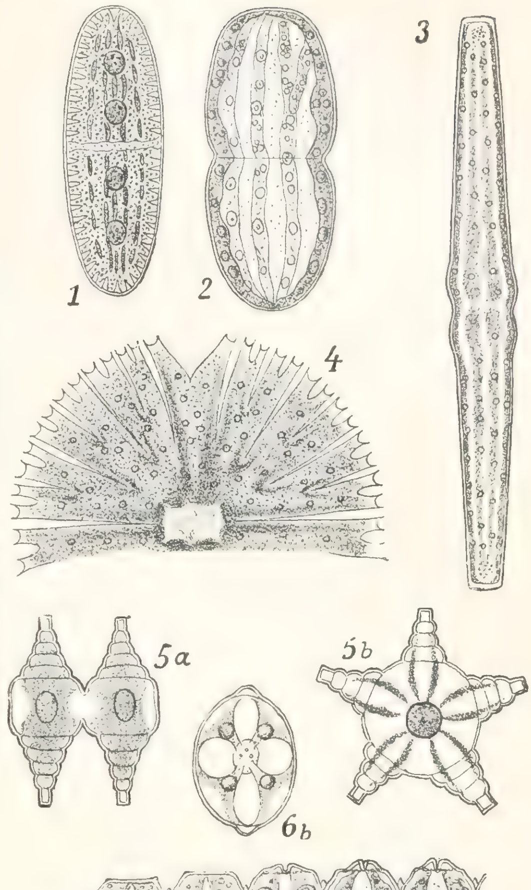


Fig. 1. 1 Penium oblongum, 2 Pleurotaenium turgidum, 3 Pleurotaenium trabecula, 4 Euastrum Rota (Zellhälfte), 5 Staurastrum crenulatum, 6 Desmidium Grevillei, 7 Bambusina Brebissonii.

Den Zentralkörpern sind Pyrenoide eingelagert, an denen sich die Assimilationsstärke ausscheidet. Closterium und andere Formen besitzen Endvakuolen, die kleine, in stetiger molekularer Bewegung befindliche Gipskriställchen umschließen.

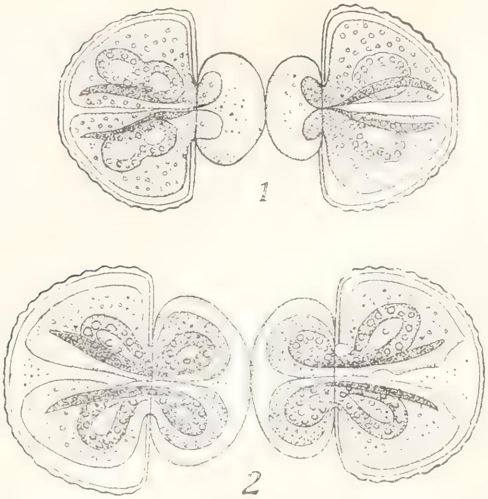


Fig. 2. Zwei Teilungsstadien von Cosmarium Botrytis. Aus Oltmanns.

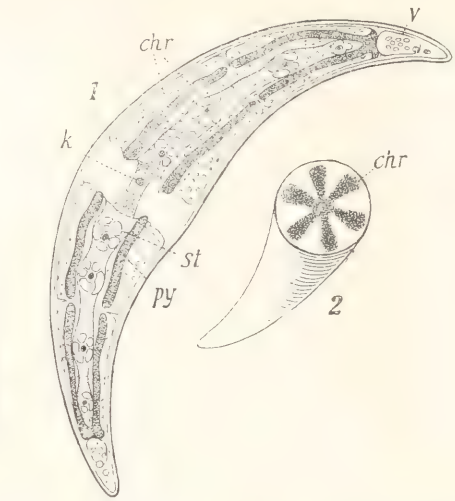


Fig. 3. Closterium moniliferum. 1 Seitenansicht, 2 optischer Querschnitt, py Pyrenoide, st Stärke, chr Chromatophoren, k Kern, v Endvakuole. Aus Oltmanns.

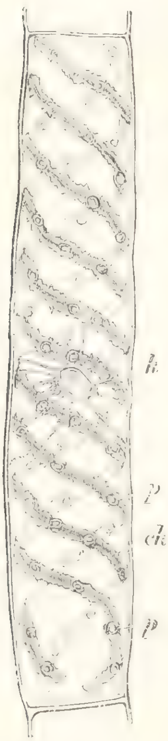


Fig. 4. Spirogyra quinina. Zelle mit Inhalt. k Kern, ch Chromatophor, p Pyrenoid. Aus Oltmanns.

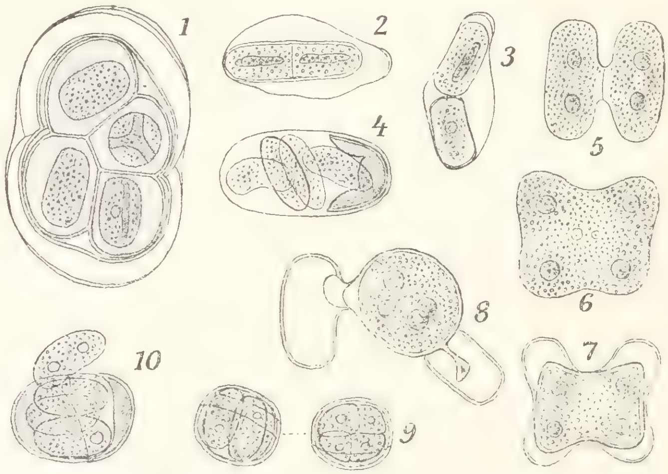


Fig. 5. 1 Mesotaenium Braunii. 2 bis 4 Mesotaenium chlamydosporum. 5 bis 8 Cylindrocystis Brebissonii, Kopulationsvorgang, 9, 10 Mesotaenium chlamydosporum, Keimung. Aus Oltmanns.

c) Unterfamilie Zygnemaceen. Die Zellen sind zu Fäden aneinander gereiht, die durch eine dünne Cuticula zusammengehalten, bei plötzlichen Turgoränderungen in die einzelnen Zellen zerfallen. Ihre Wände sind durchweg glatt, nur bei einigen Spirogyraarten finden sich den Querwänden aufgesetzte Ringleisten. Eine scheidige Gallertschicht umgibt die Fäden, ohne daß Poren nachzuweisen sind.

Der Zellinhalt zeigt einen spindelförmigen Kern mit deutlichem Kernkörperchen und einen oder mehr Chromatophoren im wandständigen Plasma. Die Gestalt der Chromatophoren ist entweder spiralig gewunden (Fig. 4), oder sternförmig, oder stellt eine einfache Platte dar. Stets finden sich zahlreiche Pyrenoide darin eingelagert.

Der Zellteilung geht die Zerlegung der Chromatophoren und die Kernteilung vorauf, wobei die Beobachtung zu machen ist, daß die Chromosomen des Kerns lediglich aus dem Kernkörperchen entstehen. Die neue

Querwand wird ringförmig angelegt und rückt allmählich durch den Zellraum vor, bis sie in der Mitte sich zusammenschließt. Eine Ortsbewegung der Fäden ist nachweisbar, doch sind deren mechanische und physiologische Ursachen nicht klargestellt.

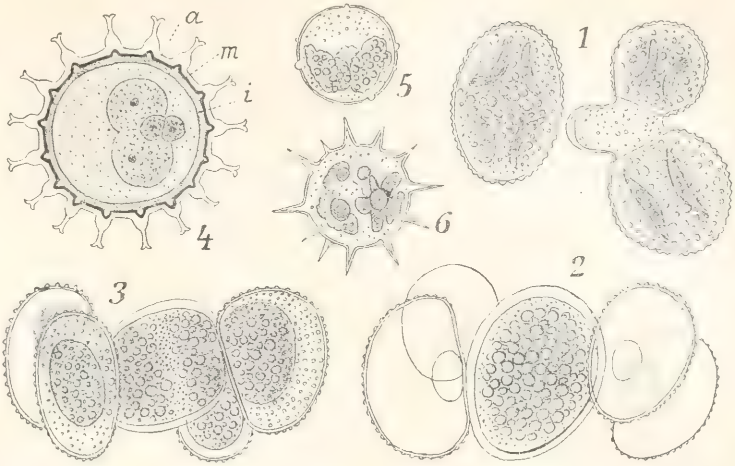


Fig. 6. Cosmarium Botrytis. 1 bis 3 Kopulation, 4 bis 6 Zygotenentwicklung, a Außenschicht, m Mittelschicht, i Innenschicht der Membran. Aus Oltmanns.

3. **Fortpflanzung.** Neben der Teilung beruht die Erhaltung der Conjugaten auf einer sexuellen Fortpflanzung, bei der stets zwei gleichgestaltete Gameten durch Zusammenfließen eine Zygospore oder Zygote bilden, die befähigt ist, eine Ruheperiode und ungünstigere Vegetationsbedingungen zu überstehen. Bei den Mesotäniaceen (Fig. 5, Mesotänium und Cylindrocystis) verschmelzen zwei ganze Zellen zu der Zygote von viereckiger Form, deren Membranen flügelartig abstehen. Die Keimung liefert vier Keimlinge. Ueber die Kernteilungen innerhalb der Zygote ist nichts bekannt. Bei der Gattung Spirotänia dagegen zerfallen die zwei Mutterzellen zunächst in je zwei Gameten, die sich alsdann paarweise vereinigen. Ueber weitere Einzelheiten ist auch hier nichts bekannt.

Die Kopulation der Desmidiaceen (Fig. 6) verläuft derartig, daß sich zwei Zellen aneinander legen, ihre Schalen öffnen und diePlasmakörper zusammenfließen lassen. Auf die zunächst glatte Membran werden die für die einzelnenFormen charakteristischen Skulpturen erst nachträglich von einer außen verbliebenen Plasmaschicht aufgelagert. Die Gattung Closterium ist wiederum durch manche Abweichungen vom Schema ausgezeichnet, die es nahelegen, einen der Gattung Spirotänia gleichen Verlauf der Zygotenbildung als ursprüngliche Art auch für die Desmidiaceen anzunehmen. In allen beobachteten Fällen erfolgt aber die Keimung der Zygosporen (Fig. 7) mit nur zwei Keimlingen. In der Zygote bleiben die beiden Kerne unverändert bis kurz vor der Keimung liegen. Erst dann tritt eine Verschmelzung ein, auf die alsbald das Abwerfen der Sporenaußenhaut folgt. Das Plasma bleibt dann nur von der dünnen Zellulosehaut umhüllt, in welcher die Tetradenteilung erfolgt. Von den vier gebildeten Kernen werden jedoch zwei zu Kleinkernen reduziert,

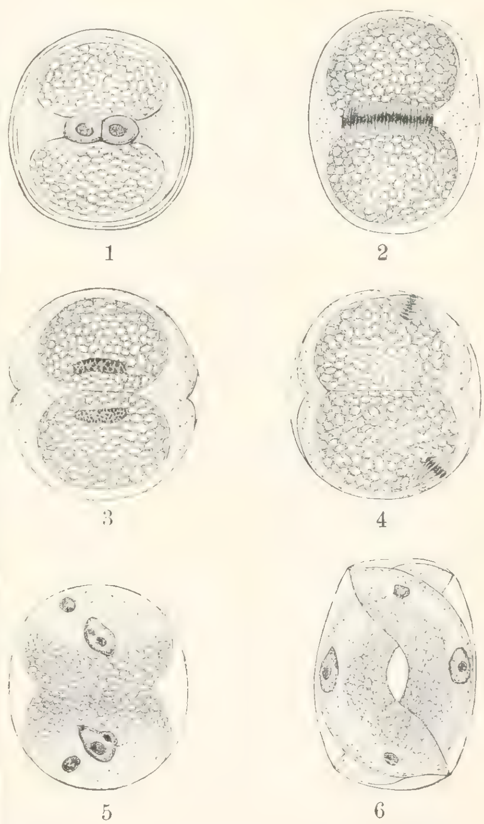


Fig. 7. Closterium-Keimung. 1 Zygote vor der Kernverschmelzung, 2 erste Kernteilung in der ausgeschlüpften Zygote, 3 Zweikernstadium der Zygote. (Closterium-Keimung.) 4 Zweite Kernteilung. 5 Großkern- und Kleinkernbildung in jeder Zelle, 6 Auswachsen der Keimlinge, Schwinden der Kleinkerne. Aus Oltmanns.

deren je einer mit einem Großkern auf die beiden sich trennenden Plasmaportionen entfällt, welche die Keimlinge darstellen.

Bei den Zygnemaceen erfolgt die Kopulation (Fig. 8) meist in zwei benachbarten Fäden leiterweise. Die nebeneinander liegenden Zellen treiben Auswüchse gegeneinander, die in feste Verbindung treten, und deren Zellulosereaktion gibt. Die innerste Lage besteht dagegen wieder aus Zellulose.

In dieser Zygote wird nun zunächst der eingetretene männliche Chromatophor aufgelöst, nur der weibliche, d. h. derjenige der aufnehmenden Zelle, bleibt erhalten. Die beiden Kerne verschmelzen früher oder später miteinander und darauf folgt eine

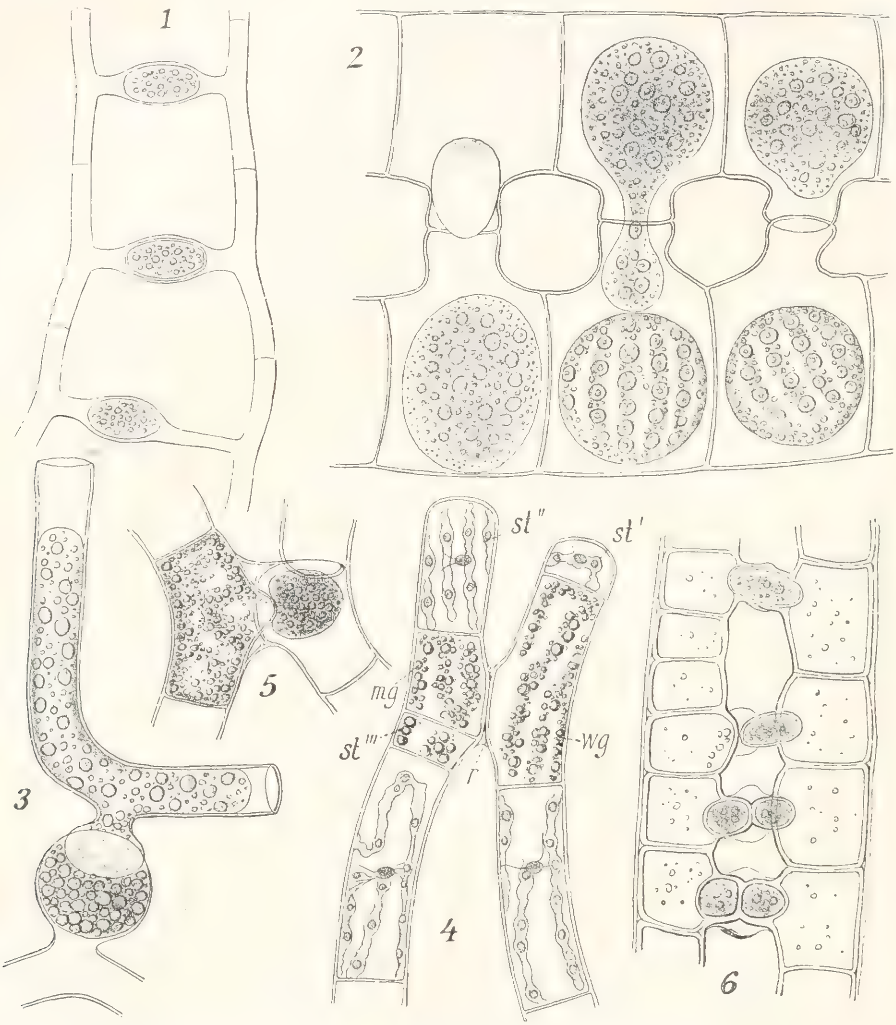


Fig. 8. Zygotenbildung bei Zygnemaceen. 1 Debarya glyptosperma, 2 Spirogyra Heeriana, 3 Genicularia Spirotaenia, 4, 5 Sirogonium stictinum. 6 Zygogonium didymum, r Verkittungsring, mg männlicher, wg weiblicher Gamet, st' st'' st''' sterile Zellen. Aus Oltmanns.

Plasma nach Durchbrechung der Trennungswand in einen der Fäden, und zwar bei allen Zellen in denselben übertritt. In einigen Gattungen bleibt jedoch das Kopulationsprodukt im Verbindungskanal liegen. Stets umhüllt sich die Zygote alsdann mit einer Zellulosemembran, auf die eine dicke kutinisierte braune Mittelhaut folgt, die keine Reduktionsteilung (Fig. 9), welche vier Kerne liefert. Von ihnen gehen drei zugrunde, indem sie zu Kleinkernen reduziert werden, der übrigbleibende Kern geht in den einzigen Keimling über.

4. Systematik und Lebensweise. Die Conjugaten zerfallen in drei Unterfamilien: 1. Mesotäniaceen. Einzellige, in Gallert-

massen zusammenlebende Algen mit einfachen Zellwänden. Kopulation entweder ganzer Zellen oder Bildung von zwei Gameten in jeder Mutterzelle und demnach Bildung von zwei Zygoten. Keimung mit vier Keimlingen.

2. Desmidiaceen. Einzellige Algen mit zweischaliger Membran und reicher Skulpturierung der Schalen. Kopulation zweier Zellen, eventuell rückführbar auf Bildung von zwei Gameten in jeder Mutterzelle, Keimung mit stets zwei Keimlingen.

3. Zygnemaceen. Zellen zu unverzweigten Fäden vereinigt. Leiterförmige Kopulation ihrer Zellen. Nur ein Keimling aus jeder Zygote.

Unter Verzicht auf weitere Unterteilung sei das Verhältnis zu den nächstverwandten Diatomeen (vgl. den Art. „Diatomeen") erläutert. Spirotaenia, als Typus der Mesotaeniaceen angenommen, würde an das Verhalten der pennaten Diatomeen anklingen: in beiden Fällen Bildung je zweier Gameten vor der Kopulation, voraussichtlich unter Reduktion der Chromosomenzahl. Die Zellen müssen also diploid sein. Dagegen sind die Desmidiaceen den Centricae unter den Diatomeen vergleichbar, deren Zygoten voraussichtlich ebenfalls mit zwei, einer Tetradenteilung entstammenden, Keimlingen keimen, indem je ein Kern jedes Keimlings zum Kleinkern verkümmert. Zellen also haploid, nur innerhalb der Zygote diploid. Die Zygnemaceen bleiben ohne Parallelbildung bei den Diatomeen; sie gleichen Surirella darin, daß aus den Zygosporenbildungen nur ein Keimling hervorgeht, unter Verkümmerung von je drei Kernen zu Kleinkernen. Doch ist Surirella diploid, die Zygnemaceen haploid. — Nach alledem sind Diatomeen und Conjugaten miteinander näher verwandt als mit irgend sonstigen Pflanzen. Ob man sie zusammenfassen oder getrennt als Familien aufstellen soll, ist irrelevant — im Falle der Zusammenfassung wäre aber eine andere Bezeichnung als „Acontae" (Oltmanns) zu wählen, nachdem bei Biddulphia bewimperte Mikrosporen aufgefunden sind.

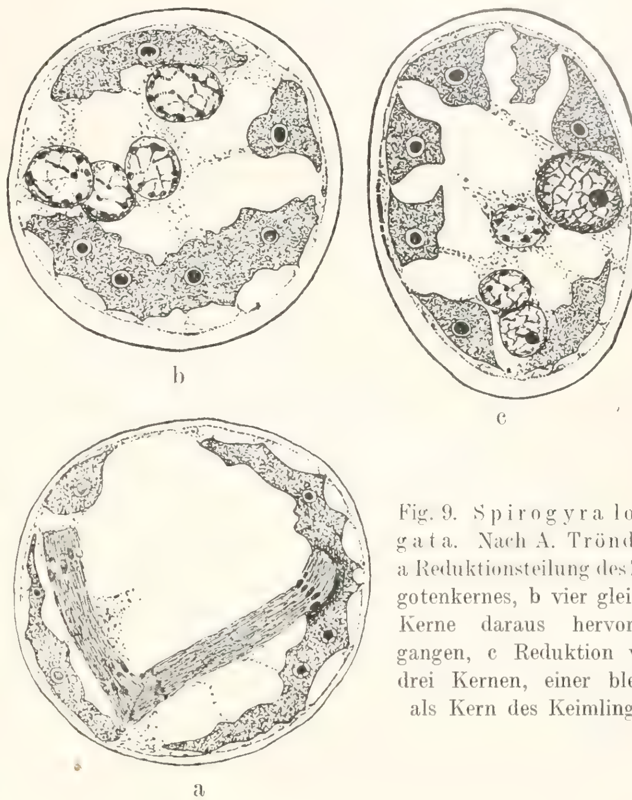


Fig. 9. Spirogyra longata. Nach A. Tröndle. a Reduktionsteilung des Zygotenkernes, b vier gleiche Kerne daraus hervorgegangen, c Reduktion von drei Kernen, einer bleibt als Kern des Keimlings.

Lebensweise. Durchweg Bewohner von Süßwasser sind die Mesotaeniaceen an feuchten Felswänden oder in Moospolstern, die Desmidiaceen in Torfmooren, torfigen Gräben und in kleineren Tümpeln zu Hause, wo sie sich am Grunde oder mit ihrer Gallerte schwimmend halten, während die Zygnemaceen in großen Watten mit Hilfe ihrer bei lebhafter Assimilation gebildeten Gasblasen an der Wasseroberfläche schwimmen.

Literatur. *F. Oltmanns, Morphologie und Biologie der Algen, 2 Bde. Jena 1904/05. Hier alle ältere Literatur. — Nachher G. Karsten, Zygoten von Spirogyra jugalis. Flora 1908. — A. Tröndle, Reduktionsteilung in den Zygoten von Spirogyra usw. Zeitschr. f. Botanik, Bd. 3. 1911.*

G. Karsten.

Conularia

siehe den Artikel „Gastropoda".

Cope
Edward Drinker.

Er wurde am 28. Juli 1840 in Philadelphia geboren und entstammte einer alten und begüterten Familie. Bereits als Knabe machte er große Reisen; mit 19 Jahren schon schrieb er eine beachtenswerte zoologische Abhandlung über Batrachier. In Pennsylvanien studierte er Medizin und Naturwissenschaft. Nach Beendigung seines Studiums bereiste er 1863 Europa, um vor allem die dortigen Museen kennen zu lernen. Nach seiner Rückkehr wurde er 1864 Professor der vergleichenden Anatomie und Naturgeschichte am Haverford College (Pennsylvanien) und Sekretär der Akademie der Naturwissenschaften in Philadelphia. 1867 gab er seine Stelle wieder auf und unternahm nun teils auf eigene Kosten, teils als Mitglied der Hayden'schen und Wheeler'schen Expeditionen ausgedehnte Forschungsreisen. 1871 bis 1881 erforschte er Teile von Kansas, Wyoming, Kolorado, Neumexiko, Texas, Oregon; auch Honduras, Peru, Brasilien bereiste er. 1889 wurde er zum Professor für Geologie und Mineralogie an der Akademie in Pennsylvanien ernannt. Er starb am 12. April 1897. — Als Ergebnis seiner zahlreichen Forschungsreisen, brachte er eine der großartigsten Sammlungen von fossilen Wirbeltieren zusammen. Im Anschluß daran entfaltete er eine außerordentlich fruchtbare literarische Tätigkeit, so daß er als Wirbeltierpaläontologe einen bedeutenden Ruf erlangte. Mehr als 1000 neue Arten konnte er bestimmen, darunter viele, die bisher unbekannte Familien und Ordnungen repräsentierten. 1869 faßte er alle bekannten paläozoischen und mesozoischen Amphibien unter der Bezeichnung Stegocephalen zusammen. Die Systematik der Säugetiere erfuhr durch ihn eine durchgreifende Umgestaltung. Als Anhänger des Neo-Lamarckismus versuchte er die „Kinetogenese". d. h. die allmähliche Entwickelung und Umgestaltung des inneren Skelettes und des Gebisses in geistvoller Weise zu erklären. Nach seinem Tode wurde seine große Sammlung fossiler Säugetiere vom Amerikanischen Museum in New-York erworben.

Literatur. *Proceedings of the American Philosophical Society. Memorial Volume I. 1900, S. [illegible]—314. —* ***Poggendorff's*** *Biogr.-lit. Handwörterbuch Bd. 3, I, S. 298; Bd. 4, I, S. 273.*

O. Marschall.

Corda
August Joseph.

Er wurde am 22. Oktober 1809 zu Reichenberg (Böhmen) geboren, hörte, ohne eine regelrechte Schulbildung genossen zu haben, von 1825 ab in Prag botanische, chemische und mineralogische und seit 1829 medizinische Vorlesungen. Daneben widmete er sich frühzeitig als Autodidakt vor allem dem Studium der Kryptogamen, die er eifrig sammelte und beschrieb. Von besonderer Bedeutung für ihn war (1833 bis 34) eine Reise nach Dresden, Leipzig, Halle und Berlin, wo er überall mit den bedeutenden Naturforschern in Beziehung trat. Nachdem er nur vorübergehend (bis 1832) ärztlich tätig gewesen war, widmete er sich ganz naturwissenschaftlichen, besonders botanischen Studien. 1835 wurde er Custos am böhmischen Nationalmuseum. Im Jahre 1848 begab er sich im Auftrage des Fürsten v. Colloredo-Mansfeld nach Nordamerika und sammelte dort, besonders in Texas, naturhistorische Gegenstände aller Art. Bei seiner Rückkehr im September 1849, von Neu Orleans aus, fand er durch Untergang des Schiffes in den westindischen Gewässern den Tod. Sein Hauptverdienst liegt in der Diagnostizierung und Abbildung einer sehr großen Zahl von Pilzen mit Hilfe des Mikroskop, wie es vor ihm in dieser Weise noch nicht geschehen war. Als sein Hauptwerk in dieser Richtung sind seine „Icones Fungorum hucusque cognitorum (Prag 1837 bis 1854, 6 Bde. fol.) anzusehen. Ebenfalls mykologischer Art sind seine Prachtflora europäischer Schimmelbildungen (Leipzig und Dresden 1839 fol.) und die Anleitung zum Studium der Mykologie usw. (Prag 1842). Neben diesen Arbeiten sind noch zu nennen solche über Lebermoose (1828 bis 1829), Desmidiaceen (1839), sowie seine Beiträge zur Flora der Vorwelt (Prag 1845). Außerdem ist er der Verfasser einiger zoologischer und mineralogischer Schriften.

Literatur. ***W. R. Weitenweber,*** *in den Abhandlungen der Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften, V. Folge, Bd. VII, 1852, S. 59 bis 94.*

W. Ruhland.

Cordus
Valerius.

Er wurde 1515 als Sohn des Arztes und Botanikers Euricius Cordus zu Siemershausen (Hessen) geboren. Er studierte in Wittenberg Medizin und wirkte dort bald nach Beendigung seiner Studien selbst als Dozent, indem er mit großem Erfolg den Dioscorides erklärte. Außerdem durchforschte er botanisch und mineralogisch das Erzgebirge, den Thüringer Wald und den Harz. 1542 ging er nach Italien, wo er 2 Jahre in Padua, Ferrara und Bologna zubrachte. Er erkrankte darauf auf einer Reise nach Rom, wo er bereits 1544 starb.

Er selbst hat nichts drucken lassen. Sein Dispensatorium pharmacorum omnium, die älteste gesetzlich eingeführte deutsche Pharmakopoe, erschien 1535 auf Veranlassung seines Oheims, des Leipziger Apothekers J. Ralla in Nürnberg. Die Adnotationes ad Dioscoridem wurden erst 5 Jahre nach seinem Tode nach dem Kollegheft eines Hörers als Anhang der Uebersetzung des Dioscorides von Ruellius (Frankfurt 1549) zum ersten Male gedruckt. Diese Schrift sowie andere und hauptsächlich die alle von Cordus in Deutschland beobachteten Pflanzen behandelnden Historiae stirpium libri IV gab Gesner heraus (Straßburg 1561), welcher später noch das die italienischen Pflanzen Cordas behandelnde 5. Buch (Straßburg 1563) folgen ließ. Die Beschreibungen darin, die viele neu entdeckte Arten betreffen, zeichnen sich durch hervorragende Präzision und Anschaulichkeit aus. Bemerkenswert ist, daß er zu den ersten ge-

hört, welche die täglichen periodischen Bewegungen der Fiederblättchen von Leguminosen erwähnen.

Literatur. *E. Meyer, Geschichte der Botanik, Bd. IV, S. 317 bis 322.*

W. Ruhland.

Coriolis
Gustave Gaspard.

Geboren 1792, gestorben am 19. September 1843 in Paris. Er war Ingenieur und später Professor an der École des ponts-et-chaussées, dann Studiendirektor der École polytechnique. Sein Arbeitsgebiet ist die Mechanik, er führte den Begriff der Arbeit in die technische Mechanik ein. Seine Théorie mathematique du jeu de billard hat wissenschaftliche Bedeutung. Nach seinem Tod wurde eine andere Abhandlung: Calcul de l'effet des machines unter dem Titel: Traité de la mécanique des corps solides wieder herausgegeben.

E. Drude.

Correlation.

1. Definition. 2. Auf statistischem Wege nachweisbare Correlationen. 3. Auf experimentellem Wege, durch operative Eingriffe, feststellbare, physiologische Correlationen zwischen den Komponenten von Einzeltieren: a) Mechanische Correlationen. b) Chemische Correlationen. c) Durch Nervenleitung übermittelte Correlationen.

1. Definition. Unter Correlation versteht man ein „wechselseitiges oder auch einseitiges Abhängigkeitsverhältnis", das zwischen gewissen organischen Einheiten oder zwischen Funktionen der Organismen in der Weise besteht, daß eine bestimmte Veränderung in der einen organischen Einheit oder in einer Funktion auch gleichzeitig zu einer bestimmten Aenderung in einer anderen Einheit oder in einer anderen Funktion führt. Wie so oft, wenn abstrakte Begriffe für konkrete Vorgänge geprägt werden, ist es auch hier unverkennbar, daß unter die gegebene Definition sehr verschiedenartige[1]) Erscheinungen einbegriffen werden, die nur dadurch in eine Gruppe hineingebracht werden können, daß man über die Faktoren der Wechselbeziehungen Nichts oder nur Unzureichendes weiß. Bei solcher Sachlage muß eine Einteilung der Correlationserscheinungen eine rein äußerliche, d. h. künstliche bleiben, sie vermag sich noch nicht in befriedigender Weise auf physiologisch sicher erkannte Momente zu stützen. Einigermaßen scharf lassen sich indessen zwei in den Abschnitten 2 und 3 genannte Gruppen von Correlationserscheinungen scheiden, die vor allem durch die Methodik gekennzeichnet sind, die zu ihrer Feststellung im Gebrauch ist.

Die zur Feststellung von Correlationen seither benutzte Methodik ist nämlich entweder eine statistisch vergleichende, die festzustellen sucht, ob die besondere Ausbildung einer organischen Einheit mit derjenigen einer anderen in „großen Individuenreihen" in gesetzmäßiger, statistisch nachweisbarer Wechselbeziehung verknüpft auftritt, oder sie ist eine experimentelle Methodik, die vermittels der Operation von „Einzelindividuen" durch experimentelle Alteration einer Correlationskomponente auch die von ihr abhängigen im „gleichen Individuum" agierenden anderen Correlationskomponenten zu beeinflussen und die Art der Beeinflussung festzustellen sucht.

2. Auf statistischem Wege nachweisbare Correlationen. Als ein Beispiel für derartige Correlationen mögen zunächst die Kopulantencorrelationen genannt werden. Solche sind dann gegeben, wenn bei der geschlechtlichen Kopulation einer Species sich männliche und weibliche Individuen nach Maßgabe einer bestimmten Spezialausgestaltung ihrer Eigenschaftsvarianten zum Geschlechtsakte vereinigen; wenn z. B. die Männchen einer bestimmten Größenstufe nur mit Weibchen von gleichfalls bestimmter Größenstufe — die aber keineswegs die gleiche wie bei den Männchen zu sein braucht — kopulieren. Eine derartige, zuweilen als Homogamie bezeichnete, Kopulationscorrelation ist beispielsweise für das Infusor Paramaecium und für den Coloradokäfer nachgewiesen und bis zu einem gewissen Grade auch für die Ehe des Menschen wahrscheinlich gemacht worden; sie kommt also offenbar in weitgehender — sicher aber nicht in allgemeiner — Verbreitung vor.

Zum statistischen Nachweis einer Kopulationscorrelation benutzt man ein in Reihen und Säulen gefeldertes Rechteck oder Quadrat, das in der aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Weise zum Eintragen derjenigen Pärchenzahlen dient, die man innerhalb einer bestimmten Größenklasse von Männchen (vertikale Säulen) mit einer bestimmten Größenklasse von Weibchen (horizontale Reihen) in Kopulation angetroffen hat. Hierbei sind die in den Vertikalreihen verzeichneten Pärchenzahlen in Prozenten angegeben, um vergleichbare Zahlenwerte zu erhalten, so daß jede Säule für sich addiert die Säulensumme 100 ergibt.

Männchen- und Weibchen-Größenklassen von in Kopulation gefundenen Coloradokäfern (Doryphora decemlineata) nach Tower:

[1]) Kurzweg als Abhängigkeitsverhältnis irgend welcher Art gedeutet, umfaßt der Bereich der Correlation eigentlich alle physiologischen Geschehensarten, denn eine jede solche Geschehensart steht zu ihren bewirkenden Faktoren im Abhängigkeitsverhältnis.

Größen-klassen der ♀. ↓	Größenklassen der ♂ →									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1.	90	10	2	—	—	—	—	—	—	—
2.	6	70	6	—	—	—	—	-	-	—
3.	4	13	71	13	1	—	—	—	—	—
4.	—	7	12	74	10	5	—	-	—	—
5.	—	—	8	12	76	10	5	1	—	—
6.	—	—	1	1	11	70	11	2	3	-
7.	—	—	—	—	2	13	82	85	6	1
8.	—	—	—	—		2	2	10	88	3
9.	—	—	—	—	—		—	2	2	6
10.	—	—	—	—	-		-	—	1	90

Die Tabelle läßt aus hier nicht zu erörternden, im übrigen leicht ersichtlichen Gründen, die man in den Lehrbüchern über Variationsstatistik entwickelt findet, eine bestehende Correlation dadurch erkennen, daß ihre Zahlengruppen sehr regelmäßig in einer von links nach rechts absteigenden Diagonalrichtung angeordnet sind. Stiege in irgend einem anderen Falle eine ähnlich Diagonale von links nach rechts mit deutlicher Regelmäßigkeit an, so bestünde zwischen den verglichenen Merkmalen eine umgekehrt gerichtete, sogenannte „negative" Correlation, d. h. mit dem Steigen der Zahlenwerte des einen Merkmals würden die Zahlenwerte des anderen kleiner werden. Die aus der Tabelle erkennbare Correlation ist zwar im vorgeführten Falle eine recht befriedigende, aber doch, wie schon die Unregelmäßigkeiten in der 7. bis 9. Weibchenklasse vermuten lassen, keine absolute; eine vollkommene, variationslose Correlation würde in der Diagonalrichtung eine einreihige, aus der jedesmaligen Zahl hundert bestehende, Linie ergeben; ein solcher Fall kommt aber nicht vor, er würde verlangen, daß ein Männchen von einer bestimmten Größenstufe nur mit einem Weibchen von einer einzigen festnormierten Größenstufe kopulieren könne; eine Beschränkung, die erfahrungsgemäß a priori unwahrscheinlich genannt werden muß.

Die Kopulationscorrelationen sind keine absoluten, sondern nur relative, sie sind bald größer, bald kleiner, bald fehlen sie ganz; ihre eventuelle Installation kann sich nur auf Grund einer irgendwie stattfindenden gegenseitigen Auswahl der Kopulanten (also durch „Geschlechtliche Zuchtwahl") vollziehen.

Auf statistischem Wege konstatierbar sind dann auch diejenigen Correlationen, die als Variationscorrelationen oder als Vererbungscorrelationen verschiedene Eigenschaftsvarianten in mehr oder weniger gesetzmäßiger Verbindung vorführen und in dieser Verbindung eventuell auch in der Deszendentenreihe durch Vererbung weitergegeben werden können. In vielen Fällen dieser Art muß allerdings zurzeit noch die allgemeine Erfahrung an Stelle eines gesicherten statistischen Nachweises herangezogen werden.

Schon Darwin hat aus den Erfahrungen der Tierzüchter eine größere Anzahl hierhergehöriger Beispiele zusammengestellt, von denen hier nur folgende genannt werden mögen. Lange Beine werden fast immer gleichzeitig mit einem langen Kopf vererbt; männliche weiße Katzen mit blauen Augen sind gewöhnlich taub — haben sie nur ein blaues Auge, so sind sie auch nur auf der gleichen Seite taub —; unbehaarte Hunde zeichnen sich sehr häufig durch unvollkommene Zahnbildung aus; lang- und grobhaarige Wiederkäuer neigen zu längeren Hörnern; Tauben mit kurzem Schnabel haben meist kleine, Tauben mit langem Schnabel meist große Füße; Tauben mit federigen Füßen tragen fast immer eine stark entwickelte Bindehaut zwischen ihren beiden äußeren Zehen u. dgl. m. Die statistische Prüfung des Mendelschen Vererbungsgesetzes hat dann in der Neuzeit weitere, besser gesicherte Fälle derartiger Vererbungscorrelationen aufgefunden, so ist bei der Nachtkerzenmutante Oenothera rubrinervis rote Blattnervatur mit haariger Beschaffenheit der Pflanze verknüpft, bei Rubus treten geschlitzte (laciniate) Laubblätter mit ebensolchen Blütenblättern gemeinsam auf, eine besondere Ausbildung der Hühnerkämme geht mit einer besonderen Ausbildung der übrigen Lappenanhänge des Kopfes einher, Katzen mit gelbweiß und schwarz gescheckten Fell sind stets weiblich, der sogenannte Gelbfaktor F der Mäuse, der Pigmentablagerungen in den Haarspitzen bewirkt, bedingt gleichzeitig auch schwarze Augen, u. dgl. m. Schließlich ist auch die Variationsstatistik für sich allein, also außerhalb ihres Dienstes in der Vererbungslehre, auf eine Reihe von Variationscorrelationen gestoßen, so konnte Johannsen feststellen, daß der „mittlere" Stickstoffprozentgehalt der Gerstenkörner gleichzeitig mit dem Körnergewicht zunimmt; es handelt sich in diesem Falle also um eine positive Variationscorrelation zwischen Stickstoffprozenten und Körnergröße, beide nehmen in gleicher Richtung zu. Umgekehrt steht es mit dem Fettprozentgehalt und dem Körnergewicht beim Hafer; die mittleren Fettprozente nehmen mit steigendem Körnergewicht ab, man hat dann in dieser Beziehung eine negative Variationscorrelation.

Die hier genannten Correlationen lassen sich genau wieder durch die gleiche graphische Aufstellung mit Hilfe von Diagonalreihen darstellen, wie dies bei den Kopulationscorrelationen gezeigt wurde. Es müssen nur die Säulenköpfe mit den Variationsklassen des einen Merkmals, die Reihenköpfe aber mit den Variationsklassen des anderen, der Correlation verdächtigen, Merkmals signiert werden; je schärfer sich die, alsdann im Sinne der Kopfsignaturen eingetragenen, Werte zu einer Diagonalen zusammenordnen, desto stärker ist die Korrelation; je mehr sich aber die eingetragenen Werte in der Tabelle von den Diagonalen aus auch nach den Seiten hin zerstreuen, desto geringer ist die Correlation und sie fehlt ganz, wenn sich überhaupt keine Diagonalgruppierung der Werte erkennen läßt. Um einen handlicheren, kürzeren Ausdruck für die Variations- und Vererbungscorrelationen zu haben, hat man außerdem einen Correlationskoeffizienten r nach der Bravaisschen Formel $r = \frac{\Sigma \alpha_x . \alpha_y}{n . \sigma_x . \sigma_y}$ eingeführt; α ist hierbei die Abweichung vom Mittelwert der Eigenschaft,

und zwar α_x diejenige der einen, x-Eigenschaft oder „supponierten" Eigenschaft, und α_y diejenige der anderen, mit ihr correlierenden, y-Eigenschaft oder „relativen" Eigenschaft, n bedeutet die Gesamtsumme der untersuchten Individuen und σ_x bezw. σ_y die „Standardabweichung" oder „Streuung" der x bzw. y-Eigenschaft.[1]) Es muß also die Abweichung, welche ein Individuum in der x-Eigenschaft vom Mittelwert dieser x-Eigenschaft zeigt, mit der analogen Abweichung der y-Eigenschaft desselben Individuums für jedes einzelne Individuum für sich multipliziert werden, und die so, für jedes der untersuchten Individuen erhaltenen Produkte müssen dann zueinander addiert (Σ = Summezeichen) und dann durch das Produkt aus der Individuenzahl mal den beiden Standardabweichungen dividiert werden. Die Berechnung des Correlationskoeffizienten liefert Zahlen, die zwischen —1 und +1 liegen. Ergibt sich r = 1, so herrscht völlige Correlation[2]), r = 0 bedeutet Fehlen jeder Correlation; negative Werte zeigen umgekehrte, d. h. negative Correlation an.

Ueber die Faktoren, welche die Variations- und Vererbungscorrelationen vermitteln, ist Sicheres nicht bekannt. Bereits Darwin hebt hervor, daß es sich nicht sagen lasse, „ob der eine Teil den anderen beherrsche oder ob beide von irgendwelchen früher entwickelten Teilen beherrscht werden". So hängt z. B. der Besitz von zwei Paar Gliedmaßen und einer Wirbelsäule bei verschiedenen Wirbeltieren nicht von einer direkten Wechselbeziehung zwischen der Anzahl der Extremitäten und dem Aufbau der Wirbelsäule ab, sondern das Zusammentreffen beider Eigentümlichkeiten ist die Folge gemeinsamen stammesgeschichtlichen Ursprungs großer Reihen von Tieren (nicht kausale Correlation, Driesch). Die Vererbungscorrelationen für sich allein werden vielfach auf eine entsprechende Verkoppelung der betreffenden Eigenschaftsträger (Gene) in den Keimzellen zurückgeführt, eine Anschauungsweise hypothetisch theoretischer Natur, die bislang noch keine sichere morphologische Grundlage gefunden hat.

3. Auf experimentellem Wege durch operative Eingriffe feststellbare, physiologische Correlationen zwischen den Komponenten von Einzeltieren. Physiologische Correlationen sind Abhängigkeitsverhältnisse zwischen verschiedenen Organen oder Körperteilen oder Funktionen ein und desselben Individuums. Man sucht sie dadurch sicher zu stellen, daß man durch operative Alteration eines Correlationskomponenten die, von ihm abhängigen, übrigen Correlationskomponenten in irgendwelche als Operationsresultat erkennbare Mitleidenschaft versetzt. Derartige physiologische Correlationen können sich während der Embryonalentwickelung als entwickelungsmechanische Correlationen, oder sehr bezeichnend „abhängige Differenzierungen" (Roux) genannt, beim ersten Aufbau der Organe äußern, oder sie treten als „Wachstumscorrelationen" erst zwischen den bereits embryonal angelegten, aber noch im Wachstum begriffenen Körperteilen auf, oder sie bringen als „Funktionscorrelationen" die physiologischen Leistungen bereits fertiggestellter Organe in wechselseitige Abhängigkeit. Je nach der Art und Weise der die Correlationen vermittelnden Faktoren hat man außerdem, durch Zug-, Druck- und gegenseitige Berührung ausgelöste „mechanische Correlationen" von „chemischen Correlationen", welche durch Stoffwechselprodukte die Komponenten in Abhängigkeit bringen, und von „durch Nervenleitung übermittelten Correlationen" unterschieden.

Diese Scheidungen sind aber durchaus unscharfe, denn einerseits geht der Entwickelungszustand eines Tieres oder seiner Einzelorgane ohne scharfe Grenze in den ausgebildeten Zustand über, und andererseits schließen sich auch mechanische, chemische und durch Nervenleitung bewerkstelligte Correlationen in keiner Weise aus, sie können sich in beliebigem, meist schwer zu analysierendem, Zusammenwirken miteinander vereinigen.

3a) Mechanische Correlationen. Am klarsten liegen mechanische Entwickelungscorrelationen bei den sogenannten Mopskopfbildungen vor, d. h. bei solchen Mißbildungen des Kopfes, bei denen die Gesichtsteile des Schädels dem Hirnschädel gegenüber durch störend entgegenstehende Hindernisse eine anormale Längenkürzung erfahren haben.

Derartige Mopskopfbildungen sind von Tornier von verschiedenen Tierformen, Fischen,

[1]) „Die Standardabweichung ist die Quadratwurzel des durchschnittlichen Quadrats aller Abweichungen. Bezeichnen wir eine Abweichung vom Mittel im allgemeinen mit α, die Anzahl der Individuen, welche die betreffende Abweichung haben, mit p, während die Gesamtzahl aller Individuen — die Summe aller p — mit n bezeichnet wird, so kann die Standardabweichung, welche wir mit σ bezeichnen, durch folgende Formel ausgedrückt werden $\sigma = \pm \sqrt{\frac{\Sigma p\alpha^2}{n}}$." (Johannsen 1909 p. 41.)

[2]) Eine ganz vollkommene Correlation mit r = 1 ist seither auf dem einschlägigen Gebiet noch nicht gefunden worden; ein Wert r = 0,963, wie er bei Untersuchung von 2500 Blättern von Trifolium pratense als Correlationskoeffizient zwischen Länge des linken Blättchens und Länge des Endblättchens gefunden wurde, bedeutet schon eine außergewöhnliche Annäherung an eine vollkommene Correlation; dagegen zeigt ein Correlationskoeffizient r = —0,174 (wie ihn Johannsen bei Prüfung der von Züchtern vertretenen Ansicht, daß der Zuckergehalt der Zuckerrübe mit der Verzweigung der Wurzeln steige, fand) deutlich an, daß die Korrelation eher eine umgekehrte (mit negativem Vorzeichen), aber bei der Nähe zu Null überhaupt kaum in Betracht zu ziehen ist.

Amphibien und Säugetieren untersucht, in äußerst einleuchtender Weise mechanisch analysiert und auch durch geeignete künstliche Eingriffe experimentell herbeigeführt worden. Gewisse Schädigungen des Eies, deren Folge Tornier als Plasmaschwäche bezeichnet, bewirken eine lokale Aufquellung des Dotters, die sich den auf der Eioberfläche vorwachsenden Teilen der Kopfanlage hinderlich in den Weg legt und dadurch ein Auswachsen der dem Dotter aufliegenden ventralen Kopfpartien, d. h. also der Gesichtsteile, zu normaler Länge verhindert; durch das Kleinbleiben der ventralen Kopfknochen können auch die oberen Kopfteile, z. B. das Auge, in Mitleidenschaft gezogen und in abweichende Formgestalten hineingepreßt werden. Dotterquellungen im Caudalgebiet des Eies können die embryonale Schwanzknospe zu ganz abweichenden Formbildungen veranlassen, die von der Stärke des Dotterdruckes und den Widerständen abhängt, auf welche die gedrückten Embryonalgebilde dabei stoßen; das gedrückte Embryonalgewebe reagiert hierbei offenbar einfach wie eine plastisch knetbare Masse[1]), deren Ausbreitung durch Widerstände aufgehalten wird. Mechanische Correlation besteht hier zwischen Dotterquellung und Gesichtsbildung, oder zwischen Gesichtsbildung und Augenentwicklung.

Sehr viel komplizierter sind die mechanischen Entwickelungs- oder Wachstumscorrelationen, die in der Struktur der Organe selber bei dem definitiven Ausbau derselben durch ihre mechanische Inanspruchnahme, also zunächst in Correlation zu ihrer mechanischen Funktion, entstehen.

Das bekannteste Beispiel bieten hier die Knochen der Wirbeltiere, welche ihre Spongiosaknochensubstanz in vollem Einklang mit den Konstruktionsprinzipien der Ingenieure in ganz bestimmten Druck- und Zuglinien anordnen, die von ihrer jeweiligen Zug- und Druckbelastung abhängen und sich nach Veränderungen bei Knochenbrüchen der neuen Inanspruchnahme entsprechend umordnen; ähnliches kommt auch bei anderen bindegewebigen Strukturen vor; die Correlation spielt sich hier in erster Instanz zwischen allen Faktoren ab, welche die Zug- und Druckwirkungen modifizieren, also zwischen der jeweiligen Verteilung des Körpergewichts zwischen der speziellen Lagerung der Muskeln usw. und den in genannter Weise strukturierten Knochenteilen.

Roux hat bekanntlich diese Erscheinungen durch den „Kampf der Teile im Organismus" erklärt; die beanspruchten Gewebeteile verbrauchen bei ihrer Funktion mehr Ernährungssubstanzen und entwickeln sich infolge ihres Funktionierens auch stärker als die weniger beanspruchten Gewebeteile, sie nehmen daher den Minderbeanspruchten Ernährungssubstanzen weg und bringen letztere zur Rückbildung, während sie sich selbst „in der Richtung ihrer Beanspruchung" besonders stark entwickeln; so entsteht eine Anpassung der Organe an ihre Funktion, die Roux als „funktionelle Anpassung" bezeichnet. Diese funktionelle Anpassung zeitigt mannigfache entwickelungsmechanische Correlationen. Mit der stärkeren Entwickelung der Kaumuskeln der Raubsäuger geht eine correlative Erhöhung der den Kaumuskeln zum Ansatz dienenden Crista auf dem Schädeldach einher; je nach der mehr oder weniger beträchtlichen Entwickelung der Flugmuskulatur bei den Vögeln wächst die Höhe der Crista sterni, an welche sich die Flugmuskeln festsetzen usw., daß unter solchen Umständen in zweiter Instanz auch die motorischen Nerven und die versorgenden Blutgefäße in correlativer Abhängigkeit stärker ausgebildet werden müssen, liegt auf der Hand.

3b) Chemische Correlationen. Es sind dies meistens Funktions-, seltener Entwickelungscorrelationen, die durch chemische Substanzen vermittelt werden. Man bezeichnet die betreffenden Substanzen, die als Ueberträger der Beziehungen dienen, als „Hormone": es sind gelöste Substanzen, die durch irgend eines der flüssigen Medien des Körpers, meistens das Blut, von einem zum anderen Komponenten der Correlation überführt werden.

Nur drei oder vier solcher Hormone sind ihrer Zusammensetzung nach genauer bekannt, nämlich erstens das während der Funktion der Gewebe, vor allen Dingen während der Kontraktion der Muskeln, gebildete Kohlendioxyd, das correlativ auf das Respirationszentrum wirkt, so daß seine Aufspeicherung bei erhöhter Muskeltätigkeit zur Beschleunigung des Respirationsaktes und dadurch zu rascher Entfernung, d. h. zur gesteigerten Ausatmung des durch die erhöhte Tätigkeit entstandenen Ueberschusses führt; zweitens das Adrenalin der Nebennierendrüsen, das die funktionelle Tätigkeit der unter der Herrschaft des sympathischen Nervensystems stehenden, unwillkürlichen Muskulatur ermöglicht; drittens die im Magen erzeugte Chlorwasserstoffsäure, die die Bildung von Sekretin im Epithel des Duodenum anregt; und viertens möglicherweise das Jodothyrin der Schilddrüse, das in das Blut gelangt und für das Leben des Individuums von größter vielseitig correlativer Wichtigkeit ist; da totale Fortnahme der Drüse schwere Wachstumsschädigungen, auch geistige Stumpfheit, Plumpheit der Bewegungen und sehr oft auch Störungen der Wärmeregulation zur Folge hat, Schädigungen, die durch nachträgliche Verfütterung von Schilddrüsensubstanz an die operierten Tiere gemildert werden, oder ganz ausbleiben, wenn man ein Stück der Schilddrüse an einer anderen Stelle des Körpers als Ersatz für die weggenommene Drüse einpflanzt. Dies Verhalten läßt zugleich die chemische Natur dieser Correlationen deutlich hervortreten. Außerdem gibt es noch eine erhebliche Anzahl Hormone unbekannter Zusammensetzung, deren Existenz entweder bewiesen oder angenommen worden ist, um sie für gewisse Funktionscorrelationen verantwortlich zu machen (siehe Zusammenstellung bei Howell p. 187); einige sollen noch ge-

[1]) Vgl. L. Rhumbler: Der Aggregatzustand und die physikalischen Besonderheiten des lebenden Zellinhaltes. Ztschr. allgem. Physiol. I p. 370ff.

nannt werden. Im vorderen Lappen der Hypophysis findet sich ein Hormon, welches das Wachstum der Knochen und Bindegewebe reguliert; im Ovarium der Säugetiere kommt ein Hormon vor, das die Einpflanzung des befruchteten Eies und das Wachstum des Placentagewebes kontrolliert; das Wachstum der Milchdrüsen wird durch ein Hormon angeregt, das offenbar der Fötus durch Placenta und Uterus auf das Muttertier überträgt.[1])

Vielfach diskutiert worden ist die Correlation, die zwischen den Geschlechtsdrüsen und den sogenannten sekundären Sexualcharakteren bei zahlreichen Tierformen, wie bei manchen Amphibien, bei vielen Vögeln und Säugetieren in kaum zu verkennender Weise besteht, in anderen Fällen aber trotz des Vorhandenseins sekundärer Sexualcharaktere, so mit Sicherheit bei den Schmetterlingen, gänzlich fehlt.

Nach frühzeitiger Kastration entwickeln männliche Frösche keine Brunstschwielen an ihren Daumen, Widder keine Hörner, Eber lassen ihre Eckzähne nicht zu Hauern auswachsen, die Eunuchen bleiben bartlos, ihr Kehlkopf bleibt klein, ihre Stimme wird nach dem Kindesalter nicht tiefer. Kapaunen, deren Kastration vollständig ist, haben zwar die Sporen und Sichelfedern des Hahnes, aber ihre Kämme und Kopflappen bleiben unentwickelt, sogar kleiner als bei der Henne, auch krähen die Kapaunen nicht. Das Zurückbleiben eines erbsengroßen Hodenstückchens bei der Kastration genügt aber zur vollständig normalen Entwickelung der genannten sekundären Geschlechtsmerkmale.

So nahe es liegt, das eventuelle Vorhandensein derartiger Correlationen durch die Annahme von Hormonen zu erklären, die von den Geschlechtsorganen, spezieller von den Gonaden aus, durch sogenannte innere Sekretion an das Blut und von ihm an die sekundären Sexualorgane abgegeben werden, ebenso sicher ist es jedoch in der Neuzeit geworden, daß die Wirkung derartiger Hormone nicht in dem Sinne formbestimmend für die Ausgestaltung der Sexualcharaktere ist, daß nur die von den Hoden abgegebenen Hormone männliche bezw. die von den Ovarien herstammenden Hormone weibliche Körpereigentümlichkeiten veranlassen könnten.

Gegen eine derartige einfache Auffassung spricht schon die öfter beobachtete Hahnenfedrigkeit altgewordener weiblicher Rebhühner, Hühner, Fasanen, Pfauen und Enten, welche, obgleich sie doch nur weibliche Hormone besitzen sollten, Federkleider von durchaus männlichem Charakter anlegen[1]); weiter spricht gegen solche Auslegung das gelegentliche Vorkommen von Geweihen bei weiblichen Hirschen, die, von einer einzigen Ausnahme, dem Renntier, abgesehen, sonst unter normalen Umständen niemals solche tragen, sie aber ausnahmsweise bis zu einem gewissen Grade erzeugen können, wenn ihre Ovarien anormal entwickelt sind, oder wenn sie an gewissen Stellen des Kopfes verletzt worden sind; hier entwickeln sich männliche Charaktere ohne Mitwirkung von Hodenhormonen. Noch klarer aber zeigt sich die Unzulänglichkeit einer einfachen sexuell spezifischen Hormonenwirkung darin, daß man einem männlichen kastrierten Frosch, der nach seiner Kastration die sonst für das Männchen charakteristischen Brunstschwielen am Daumen während der Brunstperiode nicht mehr entwickelt, wieder zu solchen von fast vollkommener Ausbildung verhelfen kann, wenn man Stückchen von Ovarien frisch gefangener Froschweibchen in seine subkutanen Lymphräume implantiert (Meisenheimer), nicht etwa nur dadurch — was ja viel verständlicher ist und allerdings auch mit noch größerem Erfolg ausgeführt werden kann —, daß man Hodenstückchen frisch gefangener Männchen in gleicher Weise dem Lymphsack des Kastraten implantiert.

Nimmt man die zahlreichen Ergebnisse auf diesem Gebiete zusammen, so kommt man zu der Anschauung, daß die Anlage der sekundären Geschlechtsmerkmale in normalen Fällen schon sehr frühzeitig (wohl gleichzeitig mit der Natur der Gonaden selbst) vor ihrer eigentlichen Manifestation festgelegt ist, daß aber in manchen — nicht in allen (Schmetterlinge) — Fällen, für den weiteren und normalen Ausbau der bereits vorhandenen Anlagen die Anwesenheit der Geschlechtsdrüsen notwendig ist, vielleicht weil die Anlagen von ihnen Hormone empfangen, die aber keine andere Rolle spielen als diejenige irgendwelcher anderer notwendiger Nährsubstanzen — also etwa keine andere Rolle als die zum Aufbau von Knochensubstanz im Geweih der Hirsche oder irgend sonstwo notwendigen Ca-Salze — und die darum auch durch andere, ernährungsphysiologisch ähnlich wirkende, Stoffe ersetzt werden können, so daß sogar männliche und weibliche Hormone in manchen Fällen in weitgehendem Maße einander vertreten können. Nicht das Strukturprinzip der sekundären Sexualcharaktere wird von den Hormonen festgelegt, sondern nur ihr materieller Aufbau wird von ihnen in mehr oder weniger maßgebender Weise unterstützt und gefördert. Je stärker die Unterstützung ist, desto deutlicher tritt die

[1]) Auf das Ohr transplantierte Milchdrüsen, die durch die Transplantation normaler Innervierung entzogen waren, fingen gleichwohl bei Meerschweinchen nach dem Wurf von Jungen zu laktieren an; die Hormone, welche die Laktation vermitteln, scheinen aber in diesem Falle nicht aus dem Muttertier selbst, sondern aus den Embryonen zu stammen; denn bei jungfräulichen Kaninchen lassen sich durch mehrmalige Injektion von Extrakten aus Kaninchenembryonen — nicht aber durch Extrakte aus Uterus oder Placenta — die Milchdrüsen zu nicht unbeträchtlichem Wachstum bringen usw.

[1]) So besitzt z. B. das Göttinger zoologische Institut eine ausgestopfte alte Goldfasanenhenne, die vollständig einem Goldfasanenhahn in der Färbung entspricht, deren Geschlechtsorgane aber durch Blumenbach als weibliche konstatiert worden waren.

Correlation zwischen den Geschlechtsmerkmalen hervor.

Die beim Aufbau der sekundären Sexualcharaktere beschäftigten, von den Gonaden gelieferten Substanzen verlieren bei solcher Auffassung ihre ihnen vielfach zugeschriebene formbildende Bedeutung; sie werden zu Ernährungssubstanzen, die bei den geschlechtlichen Correlationen neben zahlreichen anderen Bedingungen eine mehr oder weniger wichtige bis sehr nebensächliche Rolle spielen oder die auch in anderen Fällen, wenn keine Correlation zwischen Gonaden und sekundären Sexualcharakteren vorliegt, ganz und gar durch Faktoren irgendwelcher unbekannter anderer Provenienz ersetzt sein können; hier ist außer den Tatsachen selbst, noch alles hypothetisch.

3c) Durch Nervenleitung übermittelte Correlationen. Mit der Erklärung der durch Nervenleitung übermittelten Correlationen steht es nicht besser; man kennt auch hier vorläufig zumeist nur die Tatsachen.

Einseitige, angeborene Atrophie des einen Hodens beim Hirsch hat eine Verkümmerung der Geweihstange, in der Regel nur auf der entgegengesetzten Körperseite zur Folge; eine durch Verletzung erworbene einseitige Hodenatrophie führt in entsprechender Weise meist zu einer anormalen Ausbildung der Geweihstange, zur sogenannten Perückenstangenbildung nämlich, auf der transversalen Kopfseite. Der Kreuzungstransport der Wirkung kann kaum anders als durch das Nervensystem vermittelt werden, das in seinen Zentralteilen (Hirn und Rückenmark) Gelegenheit bietet, die Reize der Schädigung von der einen Körperseite auf die andere hinüberzuleiten, während kein anderes Organsystem die Diagonalseiten des Vertebratenkörpers miteinander in anatomische Verbindung bringt und darum Diagonalwirkung der genannten Art vermitteln kann. Wahrscheinlich wirken in diesem Falle vasomotorische Nerven[1]) hemmend auf die zuführenden Blutgefäße der transversalen Geweihanlage ein, so daß diese sich unter der Störung der von dem Blute vermittelten Zufuhr von Ernährungssubstanzen anormal entwickelt.[2]) Aber eine solche Erklärung genügt für andere Geschehnisse bei nervösen Correlationen nicht; sie versagt z. B. in folgenden Fällen: Wird bei stieläugigen dekapoden Krebsen das Auge unter Schonung des außerhalb des Auges liegenden Ganglion opticum entfernt, so wird ein neues normales Auge regeneriert; schneidet man aber mit dem Auge gleichzeitig auch das genannte Ganglion fort, so wird ein anormales, antennenähnliches Gebilde erzeugt. Die Entwickelung eines regenerierenden Auges mit seinen ganz verschiedenartigen, nicht bloß nervösen Bestandteilen, ist also von der Anwesenheit eines nervösen Organes, des Ganglion opticum, direkt oder indirekt, in irgendwelcher ungeklärten Weise abhängig. Ebensowenig läßt sich eine durch vasomotorische Nerven gestörte Blutzufuhr für diejenige gleichfalls physiologisch unerklärte Entwickelungscorrelation verantwortlich machen, die in jüngster Zeit zwischen der Extremitätenentwickelung des Frosches und gewissen Teilen seines Zentralnervensystems festgestellt worden ist. Verhindert man durch sehr frühzeitige Exstirpation der Extremitätenknospe bei ganz jungen Froschlarven die Regeneration der entsprechenden Gliedmaßen, so zeigen ganz bestimmte Teile des Zentralnervensystems, durch Entwickelungshemmung hervorgerufene anormale Asymmetrien, die nicht etwa auf nachträglichen Degenerationen der funktionslos gewordenen Zentren, sondern auf einer Unterdrückung ihrer Weiterbildung beruhen.

In Summa zeigt sich, daß die Correlationen, welche die funktionellen, entwickelungsgeschichtlichen, regenerativen und sonstigen Leistungen der Organismen verbinden, äußerst vielseitige sind. Man darf vielleicht annehmen, daß jedwede Leistung eines Organs usw., wenn auch manchmal vielleicht nur in äußerst geringem und durch andere Mittel zum Teil ersetzbarem Grade, an die Leistungen aller übrigen Organe irgendwie correlativ angeschlossen ist, so daß hierdurch der Organismus als Ganzes bis zu einem bestimmten Maße durch jedes seiner Organe beeinflußt wird und durch diese zahllosen Beeinflussungen vice versa auch wieder der sogenannte Einfluß des Ganzen auf die Teile seine, wenn auch sehr verwickelte und zurzeit im einzelnen noch ausstehende Erklärung findet (s. auch den Artikel „Entwicklungsmechanik und Entwicklungsphysiologie der Tiere").

[1]) Vasomotorische Nerven sind solche, welche eine Kontraktion oder eine Erschlaffung der in den Arterienwänden gelegenen Muskeln vermitteln, das Lumen der Arterien also lokal verengern oder erweitern und dadurch das Quantum der Blutdurchfuhr bestimmen.

[2]) Die Annahme sogenannter „trophischer" Nerven, denen man einen direkt dirigierenden Einfluß auf das tierische Wachstum zuschreiben wollte, und die man, wenn sie überhaupt existierten, auch für den oben behandelten Fall, zur Erklärung heranziehen könnte, hat der sorgfältigen Kritik nicht Stand gehalten. Vgl. P. Jensen, Das Problem der trophischen Nerven. Med.-naturwissensch. Arch. II, 1910, S. 459ff.

Literatur. ***R. Goldschmidt***, *Einführung in die Vererbungswissenschaft, S. 74ff., 101, 308, 309. Leipzig 1911.* — ***O. Hertwig***, *Allgemeine Biologie, 2. Aufl., S. 508, 522, 526, 534. Jena 1906.* — ***R. Hesse***, *Der Tierkörper als selbständiger Organismus, S. 40ff., 498ff., 761ff. Leipzig 1910.* — ***W. Johannsen***, *Elemente der exakten Erblichkeitslehre, S. 240ff., 417, 475. Jena 1909.* — ***E. Korschelt***, *Ueber die Beeinflussung der Komponenten bei Transplantation. Medizin. naturw. Arch. I, 1908, S. 472 bis 492.* — ***O. Maas***, *Einführung in die experimentelle Entwickelungsgeschichte, S. 129ff. Wiesbaden 1903.* — ***Th. H. Morgan***, *Experimentelle Zoologie. Uebersetzt von H. Rhumbler, S. 500ff. Leipzig 1909.* — ***L. Plate***, *Vererbungslehre und Deszendenztheorie; Festschrift R. Hertwig, Bd. 2, 1910, S. 593 bis 604.* — ***S. Becher***, *Untersuchungen über nicht funktionelle Korre-*

lation in der Bildung selbständiger Skelettelemente; Zoolog. Jahrbuch (Abteil. allgem. Zool. u. Physiol.) XXXI, 1911, S. 18. — **Ch. Darwin,** *Entstehung der Arten, Kap. 1, 1859.* — **Derselbe,** *Abstammung des Menschen, Kap. 2 bis 7, 1871.* — **H. Driesch,** *Philosophie des Organischen, Bd. 1, 93, 251. Leipzig 1909.* — **G. Tornier,** *Ueber die Art, wie äußere Einflüsse den Aufbau des Tieres abändern. Verhandl. d. deutsch. zool. Gesellsch. 21. Jahresversamml., S. 45 ff. Basel 1911.* — **W. Roux,** *Kampf der Teile im Organismus. Leipzig 1881; und Gesamm. Abhandl. über Entwicklungsmech. Bd. 1, Leipzig 1895.* — **E. H. Starling,** *Die chemische Correlation der Körpertätigkeiten. Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte. 78. Vers., 1907, 1. T., S. 246 ff.* — **L. Krehl,** *Ueber die Störung chemischer Correlationen im Organismus. Leipzig 1907.* — **W. H. Howell,** *Die chemische Regulierung der Vorgänge im Körper mittels Aktivatoren, Kinasen und Hormonen. Naturw. Rundschau, Jahrg. 25, S. 187 ff., 1910.* — **H. Ribbert,** *Ueber Transplantation von Ovarium, Hoden und Mamma. Arch. Entwickelungsmech. VII, 1898, S. 704 ff.* — **J. Meisenheimer,** *Experimentelle Studien zur Soma- und Geschlechtsdifferenzierung. Beitrag I. Jena 1909.* — **Derselbe,** *Ueber die Wirkung von Hoden- und Ovarialsubstanz auf die sekundären Geschlechtsmerkmale des Frosches. Zool. Anz., Bd. 38, 1911, S. 53 ff.* — **W. Harms,** *Ueber Degeneration und Regeneration der Daumenschwielen und -drüsen bei Rana fusca. Arch. ges. Physiol. 128, S. 25 ff.* — **A. Rörig,** *Korrelationen zwischen gewissen Organen der Cerviden und den Geweihen derselben. Verh. d. 5. internat. Zool. Kongr. Berlin 1901 (1902), S. 529 ff.* — **W. Blasius,** *Ueber einen Fall von einseitiger Geweihbildung bei einer alten Ricke infolge eines örtlichen Reizes. Ebenda S. 464.* — **L. Rhumbler,** *Ueber die Abhängigkeit des Geweihwachstums der Hirsche vom Verlauf der Blutgefäße im Kolbengeweih. Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen 1911, S. 295 ff.* — **C. Herbst,** *Ueber die Regeneration von antennenähnlichen Organen an Stelle von Augen. Arch. Entwicklungsmech. IX, 1900, S. 215 ff.* — **Derselbe,** *Formative Reize in der tierischen Ontogenese. Leipzig 1901.* — **H. Spemann,** *Zum Problem der Correlation in der tierischen Entwickelung. Verhandl. d. deutsch. zool. Gesellsch. 1907, S. 22 ff.* — **B. Dürken,** *Ueber frühzeitige Exstirpation von Extremitätenanlagen beim Frosch. Zeitschr. wiss. Zool. XCIX, 1911, S. 189 ff.*

L. Rhumbler.

---

von Cotta
Bernhard.

Er wurde am 24. Oktober 1808 in Zillbach (Sachsen-Weimar) in der Vorderrhön geboren. Sein Vater war der berühmte Forstmann Heinrich Cotta. Die Familie Cotta war ein altes thüringisches Adelsgeschlecht, hatte aber das Adelsprädikat abgelegt. Bernhard Cotta — das Adelsprädikat erhielt er im Jahre 1859 wieder — studierte in Freiberg von 1827 bis 1831 Bergbauwissenschaft, dann in Heidelberg das Berg- und Forstfach. 1839 wurde er als Lehrer an der Forstanstalt in Tharand angestellt; 1842 folgte er einem Ruf nach Freiberg als Nachfolger Naumanns und lehrte als Professor der Geologie und Erzlagerstättenlehre an der Bergakademie bis zum Jahre 1874. In diesem Jahre trat er in den Ruhestand. Er starb am 14. September 1879 in Freiberg.

In Gemeinschaft mit C. F. Naumann arbeitete er von 1836 bis 1846 an der geognostischen Karte des Königreichs Sachsen, die im Maßstab von 1:120000 in zwölf Sektionen herausgegeben wurde und für die damalige Zeit in Deutschland als unübertroffenes Muster galt. Außerdem gab er in den Jahren 1843 bis 1848 eine geognostische Karte von Thüringen in vier Sektionen heraus. Seine größte wissenschaftliche Bedeutung liegt auf dem Gebiet der Erzlagerstättenlehre. Zu seinen Studien unternahm er ausgedehnte Reisen, die ihn fast durch das ganze Mittel- und Osteuropa führten. Die Ergebnisse finden sich in der Lehre von den Erzlagerstätten (Leipzig 1855. 2. Aufl. 1859 bis 1861); ferner veröffentlichte er 1861 die Erzlagerstätten Europas; 1862 gemeinschaftlich mit von Fallenberg die Erzlagerstätten Ungarns und Siebenbürgens; 1864 die Erzlagerstätten im Banat und in Serbien; 1871 der Altai, sein geologischer Bau und seine Erzlagerstätten. In seinem 1867 erschienenen Werke „In Bezug auf das Entwickelungsgesetz der Erde“ vertritt er dieselben Prinzipien für die anorganische Natur, wie sie später Darwin für die Entwickelung der Organismen aufgestellt hat.

Literatur. ***Poggendorff's*** *Biographisch-literarisches Handwörterbuch Bd. I, S. 486 u. Bd. 3, I, S. 303 fg.* — *Allgemeine Deutsche Biographie Bd. 47, S. 538 fg.* — *Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. Nekrologe 1879.*

O. Marschall.

Coulomb
Charles Augustin de.

Geboren am 14. Juni 1736 in Angoulême, gestorben am 23. August 1806 in Paris. Er trat sehr jung in das Geniekorps ein; nach einem 9jährigen Aufenthalt in Westindien, von wo er mit geschwächter Gesundheit zurückkehrte, wurde er Ingenieur bei den Festungs- und Wasserbauten, beschäftigte sich aber gleichzeitig mit Untersuchungen über Mechanik, Elektrizität und Magnetismus, die seinen Namen bekannt machten. Als Lieutenant-Colonel nahm er beim Ausbruch der Revolution seinen Abschied und widmete sich fortan ausschließlich wissenschaftlichen Untersuchungen. 1804 wurde er Mitglied des Nationalinstituts, 1806 Generalaufseher des öffentlichen Unterrichts, seit 1781 war er Mitglied der Pariser Akademie. Schon 1777 hatte Coulomb Messungen üder die Torsion von Seidenfäden und Haaren veröffentlicht, diese Untersuchung dehnte er später auf Metalldrähte aus. Mit der Drehwage, die er bei diesen Untersuchungen benutzt hatte, führte er 1785 bis 1789 seine genauen Messungen der Anziehungs- und Abstoßungskräfte elektrisch geladener Körper und magnetischer Pole aus, und zeigte, daß diese den wirk-

samen elektrischen und magnetischen Mengen (Polstärken) direkt, dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional sind. Er nahm zwei elektrische Fluida an, untersuchte in der Folge ihre Verteilung auf den Leitern und stellte fest, daß sie sich auf deren Oberfläche ansammeln. Diese Theorie, die er auch auf den Magnetismus anwandte, ermöglichte eine mathematische Berechnung der elektrischen Verteilung, während die Drehwage die experimentelle Prüfung der Rechnung gestattete.

Literatur. ***Rosenberger***, *Geschichte der Physik, II, S. 358ff.*

E. Drude.

Cronstedt
Axel Fredrik.

Geboren am 23. Dezember 1722 zu Stroepsta in Södermanland; gestorben am 19. August 1765 zu Stockholm. Als Sohn des Generals Gabriel Cronstedt war er ursprünglich zur militärischen Laufbahn bestimmt, bekundete aber bald größere Neigung für die Naturwissenschaften. Nach zahlreichen Besuchen in den schwedischen Bergwerksbezirken bezog er 1742 die Bergakademie, wurde aber erst 1758 königlich schwedischer Bergmeister zu Westerbergslagen. Dagegen war er seit 1753 Mitglied der Akademie zu Stockholm, in deren Schriften er auch die meisten seiner Arbeiten veröffentlichte. Außer der Entdeckung des Nickels in dem Mineral Kupfernickel und der Kennzeichnung jener Mineralgattung, die er Zeolithe nannte, ist als für jene Zeit ausgezeichnet sein „System der Mineralogie" zu nennen, das u. a. auch von G. A. Werner ins Deutsche übersetzt wurde. Auch verdankt man ihm die Einführung des Lötrohrs in die Mineralogie.

Die genannten Arbeiten sind veröffentlicht unter dem Titel Om en malmart fån Los kobaltgrufvor i Helsingland, som tyckes vara en förut obekannt halftmetall, Stockholm 1751; Beskrifning på en obekannt bergart, som kallas Zeolites, Stockholm 1756; Försök till Mineralogien, eller Mineral-Rikets upställning, Stockholm 1758.

Literatur. ***G. Gezelius***, *Försök till et biographisk Lexicon öfver namnkunnige och lärde swenske män. Stockholm 1778 bis 1787.* — ***Ersch und Gruber***, *Allgemeine Encyclopädie der Wissenschaften und Künste. 1828, 20, S. 195.* — ***G. A. Werner***, *Vorrede zur Uebersetzung von Cronstedts Mineralogie. Leipzig 1780.* — *Biographie universelle (Michaud), 9. 528.* — ***J. G. Wallerius***, *Brevis introductio in historiam litterarum mineralogicarum. Holmiae 1779, S. 95.*

K. Spangenberg.

Crustacea.

1. Die Klasse Crustacea. 2. Morphologie und Physiologie: a) Körperform. b) Integument und Skelett. c) Muskulatur. d) Nervensystem. e) Sinnesorgane. f) Verdauungsorgane. g) Blutgefäßsystem. h) Respirationsorgane. i) Exkretionsorgane. k) Leuchtorgane. l) Bindegewebe. m) Genitalorgane. 3. Ontogenie (Entwickelungsgeschichte). 4. Systematik und Phylogenie. 5. Ethologie (Biologie). 6. Geographie.

1. Die Klasse Crustacea. Die Crustaceen bilden eine Klasse der Arthropoden, deren typische, d. h. nicht infolge sessiler oder parasitischer Lebensweise degenerierte, Arten nur durch folgende Merkmale den übrigen Arthropoden gegenüber charakterisiert werden können: sie atmen durch Kiemen (oder durch die Körperhaut, nicht aber durch Tracheen) und tragen am vorderen, mittleren und oft auch am hinteren Abschnitt des Körperstammes eine größere Zahl meist stark differenzierter und von Spaltbeinen oder mittels dieser von Blattbeinen ableitbarer Gliedmaßen. Seit den grundlegenden systematischen Arbeiten Latreilles hat sich die Abgrenzung und der Inhalt der Klasse besonders dadurch geändert, daß die Hergehörigkeit mancher Krebsarten, die man zu den Myriopoden (Isopoden), Würmern (parasitische Copepoden) oder Mollusken (Cirripedien) gestellt hatte, erkannt wurde, während andere, wie Limulus und seine paläozoischen Verwandten, von den Crustaceen abgerückt und in die Nähe der Arachnoidea gebracht worden sind. Die Wissenschaft von den Crustaceen bezeichnet man als Carcinologie.

2. Morphologie und Physiologie. 2a) Körperform. Wie bei allen Arthropoden besteht der Körper aus dem Stamm und den Gliedmaßen (Podien), der Stamm wiederum aus Segmenten und die Gliedmaßen aus Gliedern. Man unterscheidet zwei Hauptabschnitte des Stammes: Kopf und Rumpf (die freilich nicht so deutlich voneinander abgesetzt sind wie etwa bei den Säugetieren), und der Rumpf ist nicht selten ebenfalls in zwei Abschnitte abgeteilt. Der Kopf (Cephalon, Fig. 83, 91 C), dem Mund und Gehirn zugehören, bildet bei fast allen Krebsen ein solides Stück (nur bei den Stomatopoden sind seine beiden vordersten Segmente beweglich); gleichwohl nimmt man an, daß er aus mehreren, ursprünglich miteinander artikulierenden Teilstücken, Metameren, entstanden, und daß die Zahl der Kopfmetamere (Cephalomere) bei allen Krebsen 6 ist; man schließt dies aus der Zahl seiner Gliedmaßen und Ganglien. Die 6 Paar Gliedmaßen des Kopfes sind: 1. Augenstiele, 2. Antennulen, 3. Antennen, 4. Mandibeln, 5. Vordere Maxillen, 6. Hintere Maxillen. Die beiden ersten Paare sind präorale, die übrigen postorale Gliedmaßen; auch die Antennen sind postoral (obwohl sie tatsächlich vor dem Mund ansitzen), was aus ihrer Ontogenese und Innervierung hervorgeht. Strittig ist die Auf-

fassung der Augenstiele als Gliedmaßen; wir halten sie dafür und zwar (besonders auf Grund des Ersatzes amputierter Stielaugen durch Antennulen, s. unten S. 769) für Reste von antennulen-ähnlichen Gliedmaßen (Präantennulen), die durch die starke Ausbildung der paarigen Augen unterdrückt wurden, so daß bei den Krebsen mit Stielaugen von ihnen nur die Stiele (Fig. 83, 91, 99, O), bei den übrigen Krebsen keine Reste übrig blieben.

Während der Kopf aller Krebse die übereinstimmende Zahl von 6 Metameren nachweisen läßt, schwankt die des Rumpfes in weiten Grenzen. Man erklärt dies Verhalten durch die Annahme, daß von den zahlreichen, mit je 1 Gliedmaßenpaar ausgestatteten Metameren, die man den hypothetischen Vorfahren der Krebse, den Protostraken (unten S. 763), zuschreibt, und die wir noch heute bei den den Protostraken ähnlichsten Krebsen, den Phyllopoden, größtenteils vorfinden (Fig. 83 bis 85), eine große und in den einzelnen Ordnungen verschiedene Zahl verloren gegangen ist. Die Ontogenese der Krebse läßt nun ferner annehmen, daß dies Verschwinden von Metameren dadurch eintrat, daß sie vom Endstück des Stammes, in dem der Darm mündet, nicht mehr abgegliedert wurden, und daß diese Unterdrückung der Metamere bei dem letzten (dem Endstück des Stammes vorangehenden) Metamer anfangend und rostrad vorschreitend, immer mehr Metamere betraf. Schließlich blieben vor dem Endstück des Stammes (Analsegment) bei den Phyllopoden verschieden viele (Fig. 83 bis 85), bei den Leptostraken 15 (Fig. 91), bei den Malacostraken 14 (Fig. 95), bei den übrigen Entomostraken höchstens 10 (meist weniger, Fig. 86 bis 90) Metamere übrig. Diese Rumpfmetamere sind nun, wie aus dem Gesagten hervorgeht, der Reihe nach homolog, d. h. jedes von ihnen ist von dem gleichbezifferten Metamer der Protostraken direkt abzuleiten. Nur das Analsegment ist, unabhängig von seiner Nummer, bei allen Krebsen dem nicht in Segmente gegliederten Endstück des Stammes homolog. Bei den Entomostraken und Leptostraken artikuliert an ihm jederseits ein Anhang, die Furca (Fig. 1 bis 3), der trotz seiner gelegentlichen Aehnlichkeit mit Gliedmaßen nicht als solche aufzufassen ist; Andeutungen davon kommen auch bei Larven von Decapoden vor; den adulten Malacostraken fehlt er. — Die von den Vorfahren überkommenen Rumpfmetamere behielten nun bei den Krebsen entweder die Selbständigkeit (d. h. Beweglichkeit gegeneinander), oder es verschmolzen zwei oder mehrere aufeinander folgende Metamere zu einem einzigen Segment, ein phylogenetischer Vorgang, dessen ontogenetische Wiederholung man nicht selten beobachten kann.

Bei vielen Krebsen ist der Rumpf auf-

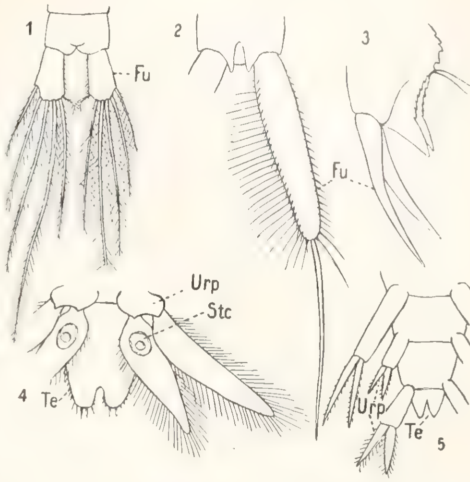


Fig. 1 bis 5. Hinterende des Körperstammes. 1) Analsegment mit Furca eines Copepoden; dorsal. — 2) Analsegment mit Furca von Nebalia; ventral. — 3) Dasselbe von einem conchostraken Phyllopoden; lateral. — 4) 6. Pleopod und Telson einer Mysidee; ventral. — 5) Letzte Pleonsegmente mit den Uropodien und Telson eines Gammariden. — Fu Furca, Stc Statocyste, Te Telson, Urp Uropodien.

fällig in zwei Abschnitte geteilt, in einen vorderen, welcher Thorax (Brust), und einen hinteren, welcher Pleon (Abdomen, Schwanz) heißt. Das ist besonders bei den Leptostraken und allen Malacostraken der Fall (Fig. 92, 100, 101); hier fällt die Grenze der beiden Abschnitte übereinstimmend zwischen das 8. und 9. Rumpfmetamer, so daß der Thorax aus 8 Thoracomeren (T), das Pleon der Leptostraken aus 7, das der Malacostraken aus 6 Pleomeren (P) und dem Analsegment besteht; das Analsegment der Malacostraken wird als Telson (Fig. 4, 5, 92, 101 Te) bezeichnet. Dagegen gehört eine deutliche Zweiteilung des Rumpfes bei den Entomostraken zu den Ausnahmen, und wo sie vorkommt, fällt sie entweder an eine weiter hinten (Phyllopoden (Fig. 83) oder weiter vorn (Fig. 87) gelegene Stelle, so daß die Termini Thorax und Pleon hier eine andere morphologische Bedeutung haben würden und durch die Namen Vorderrumpf und Hinterrumpf ersetzt werden sollen. — Die erwähnten Verschmelzungen von Rumpfmetameren finden nun besonders häufig im Thorax statt, und zwar vereinigt sich meist das erste, nicht selten auch einige folgende Thoracomere mit dem Kopfsegment zu dem sogenannten Cephalothorax (Ct), der demnach eine wechselnde Zahl von Thoracomeren

(bei den Decapoden sind es alle, Fig. 97, 99) in sich aufnehmen kann. Verschmelzung von Pleomeren ist seltener und findet sich besonders bei Arthrostraken (Fig. 96).

Die Körpersegmente besitzen, außer den Gliedmaßen, noch allerlei Anhänge, von denen hier erwähnt seien: das vielgestaltige Rostrum (Fig. 87, 91, 97 r), in das die Spitze des Vorderkopfes ausgehen kann, ferner die den Mund umgebenden Lippenwülste (davor das Epistom, dahinter das Metastom oder die Paragnathen) und endlich die Epimere. Wo auf den Seiten der Segmente die Dorsalwand (Tergit) mit der Ventralwand (Sternit) zusammenstößt, entsteht oft eine Duplikatur der Segmentwand, die sich zu einem breiten Saum, sogar zu einer beweglich abgesetzten Platte (Amphipoden, Fig. 93) auswachsen kann. Auf derartige als Epimere (Pleurite) bezeichnete Duplikaturen der hinteren Cephalomere sind nun auch die zweiklappigen Schalen zurückzuführen, die den Leib der Phyllopoda conchostraca (Fig. 84), Cladoceren (Fig. 90), Ostracoden (Fig. 89), Cirripedienlarven (Fig. 77) umschließen, ebenso der Rückenschild (Carapax) der Phyllopoda notostraca (Fig. 85) und der Thoracostraken (Fig. 92, 97, 99) und selbst das Gehäuse und der Mantel der Cirripedien (Fig. 88).

Als ursprünglichste Form aller postoralen Gliedmaßen läßt sich das Blattbein ansehen (Fig. 6): eine kaum gegliederte Platte mit lappigen, beborsteten Rändern; diesem Typus am nächsten kommen die Thoracopodien der Phyllopoden und Leptostraken (Fig. 83, 91 t); es sind Ruderorgane mit respiratorischen und mastikatorischen Nebenfunktionen. Durch Ausbildung der Gliederung und Vervollkommnung der Gelenke, durch Reduktion der Platte auf ein proximales Stück (Protopodit) und durch Streckung und Gliederung des terminalen Lappens und des distalsten Lateralrandlappens entstand der 2. Haupttypus: das Spaltbein (Fig. 7) mit seinen beiden Spaltästen, dem medialen Endopodit (Innenast, Enp) und dem lateralen Exopodit (Außenast, Exp). Bei dieser Umformung gewann die Ruderfunktion durch die Vermehrung und Vervollkommnung der Gelenke, die Atemfunktion wurde an manchen Beinen den lateralen Auswüchsen (Epipoditen, Fig. 19, Br) des Protopodites, die Kaufunktion den Medialrandfortsätzen (Enditen oder Laden, Fig. 11, 13, En) des Protopodites der Mundteile übertragen. Beispiele von Spaltbeinen sind die Pleopodien der meisten Malacostraken (Fig. 20), die Thoracopodien der Copepoden (Fig. 7), Cirripedien (Fig. 17) und vieler Thoracostraken (Fig. 19), die Antennen vieler Entomostraken und Thoracostraken (Fig. 10) usw. Aus dem Spaltbein entstand durch Rückbildung des Exopodites das aus nur einer Gliedreihe bestehende Stabbein (Fig. 8); von seinen (meistens 7) Gliedern gehören die ersten beiden (Coxale, Basale) zum Protopodit, die übrigen 5 (Ischium, Merus, Carpus, Propus, Dactylus) zum Endopodit. Seine Funktionen bestehen im Kriechen, Packen, Festhalten, weshalb das Stabbein mit Klauen ausgestattet zu sein pflegt und seine Endglieder öfters in eine Schere (Chela) oder Greifhand (Subchela) umgeformt sind. Typische Stabbeine sind die Gehbeine der kriechenden Decapoden (Fig. 99), die Antennen mancher Copepoden und Ostracoden usw. Unter den ungemein vielgestaltigen Gliedmaßen der Krebse gibt es außerdem eine Menge, die sich nicht ohne weiteres in diese drei Typen einreihen, aber doch entweder als Zwischen-

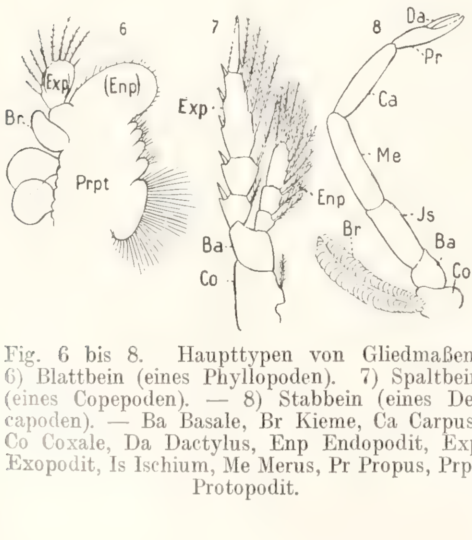


Fig. 6 bis 8. Haupttypen von Gliedmaßen. 6) Blattbein (eines Phyllopoden). 7) Spaltbein (eines Copepoden). — 8) Stabbein (eines Decapoden). — Ba Basale, Br Kieme, Ca Carpus, Co Coxale, Da Dactylus, Enp Endopodit, Exp Exopodit, Is Ischium, Me Merus, Pr Propus, Prpt Protopodit.

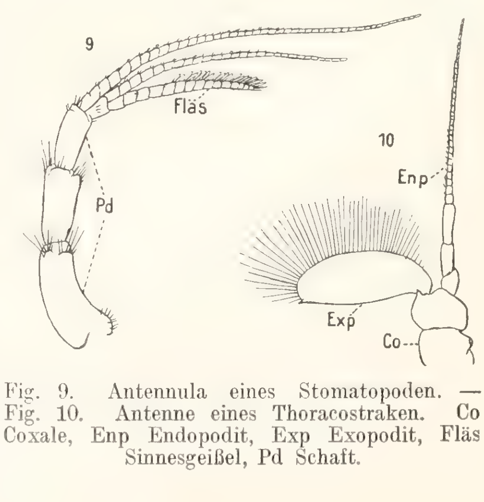


Fig. 9. Antennula eines Stomatopoden. — Fig. 10. Antenne eines Thoracostraken. Co Coxale, Enp Endopodit, Exp Exopodit, Fläs Sinnesgeißel, Pd Schaft.

stufen oder als rückgebildete Formen von ihnen ableiten lassen. — Antennulen (Vordere, Innere Antennen, Fig. 9). Diese (gleich den Augenstielen) präoralen Gliedmaßen sind nicht auf Blatt- oder Spaltbeine zurückführbar. Sie bestehen bei allen Entomostraken (Fig. 87, 89, Al), den meisten Arthrostraken (Fig. 93, 94, 96, Al) und einigen Thoracostraken aus nur einer Reihe von Gliedern; bei den anderen Malacostraken trägt ihr proximales (meist dreigliederiges) Stück (Schaft, Pedunculus, Fig. 9, Pd) 2, selten 3 Geißeln (Fig. 9, 95, 98, 101). Die Gliedzahl der Antennulen ist oft sehr groß, bei manchen Entomostraken sind sie jedoch ein ungegliedertes Stäbchen (Fig. 83 bis 86, 90, Al.) Die Antennulen vermitteln hauptsächlich Tast- und Geruchsempfindungen. — Die Antennen (Hintere, Aeußere Antennen, Fig. 10) sind oft Spaltbeine (Fig. 84, 89, 90, An), nicht selten auch bei Larven solcher Arten, deren adulte Tiere einästige Antennen haben. Das Exopodit ist vielgliederig, oder hat (bei vielen Malacostraken) die Form einer ungegliederten Flosse (Squama, Scaphocerit, Fig. 10, Exp.), oder es fehlt, und in diesem Fall gleicht das Protopodit mit dem geißelförmigen Endopodit einer Antennule (Fig. 93, 96, An). Die spaltästigen Antennen sind Ruder- oder Steuer-, die einästigen meist Sinnes- oder Klammerorgane. — Der wichtigste Teil der Mandibel (Vorderkiefer, Fig. 11, 12) ist das Coxale (Co), dessen Endit sich als beilförmiger Fortsatz (Lade, En) unter das Epistom schiebt. Zwischen den mediad gekehrten, bezahnten Kauflächen der beiderseitigen, von starken Muskeln bewegten (nicht selten asymmetrischen) Laden wird die Nahrung zermalmt; bei den Malacostraken (Fig. 12) ist die Kaufläche oft in die Pars incisiva (i) und molaris (m) geteilt; die Kauladen der Parasiten pflegen Stilette zu bilden, die in das zu einer Saugröhre umgewandelte Epistom eingebettet liegen. Die übrigen Teile des Spaltbeins, aus dem die Mandibel hervorging, sind nur noch bei einigen Copepoden erhalten geblieben (Fig. 11), sonst aber zu einem kleinen Anhang (Palpus, oft dreigliederig) verkümmert oder ganz geschwunden (Fig. 12); der Palpus entwickelt sich ontogenetisch entweder aus dem larvalen Spaltbein oder entsteht nach völligem Schwunde des Spaltbeins als Neubildung. — Die Vordere Maxille (Hinterkiefer, Maxillula, Fig. 13, 14) und die Hintere Maxille (Maxille s. st., Beikiefer, Fig. 15, 16) unterstützen die Mandibel bei der Zerkleinerung der Nahrung; nicht selten haben sie auch die Funktion, Wasserströme zu erregen zur Herbeistrudelung von Nahrungsteilchen oder zur Erneuerung des Atemwassers; auch als Klammer- und Putzorgane können sie gebraucht werden. Die Maxillen weisen nicht selten den Typus von Blattbeinen auf, die vorderen bei manchen Entomostraken, die hinteren bei vielen Thoracostraken, bisweilen mit deutlicher Ausbildung von Spaltästen, wie die vorderen Maxillen der Copepoda gymnoplea (Fig. 13) und die hinteren Maxillen der Leptostraken und Schizopoden (Fig. 15). Bei vielen Crustaceen aber sind die Maxillen klein und auf das Protopodit mit seinen Enditladen reduziert (Fig. 14, 16), an dem etwa noch ein kleiner Palpus hängt. Die hinteren Maxillen fehlen den Cladoceren: eines der sehr seltenen Beispiele des Fehlens einer Kopfgliedmaße bei freilebenden Krebsen. — Die Gliedmaßen des Rumpfes heißen (je nach seinen beiden Hauptabschnitten, an denen sie artikulieren) Thoracopodien (Cormopodien, Brustbeine, Fig. 17 bis 19, 91 bis 101t) und Pleopodien (Abdomenbeine, Fig. 20). Bei den meisten Crustaceen haben sich die 8 Paar Thoracopodien in zwei Gruppen differenziert, indem die vorderen Paare die ursprüngliche Ruderfunktion gegen andere Funktionen (Packen und Halten der Beute, Angriff und Verteidigung, Putzen usw.) vertauschten und sich demgemäß in verschiedener Weise umformten zu sogenannten Maxillipeden (Kieferbeinen, Fig. 18) oder Gnathopodien (Fig. 93, t_2, t_3); die übrigen Thoracopodien, deren Hauptfunktion die lokomotorische blieb, die sich aber nicht selten aus Ruderbeinen in Kriechbeine (Schreitbeine) umwandelten, heißen Peräopodien (Fig. 8, 19). Diese Differenzierung in zwei Gruppen ist an den blattförmigen Thoracopodien der Phyllopoden und Leptostraken, ferner bei Anom-

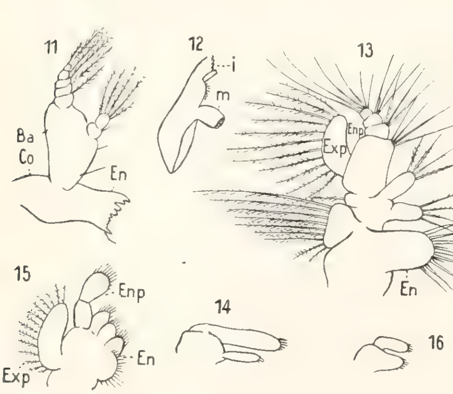


Fig. 11 bis 16. Mundgliedmaßen. 11) Mandibel eines Copepoden. — 12) Mandibel eines Sympoden. — 13) 1. Maxille eines Copepoden. — 14) 1. Maxille eines Isopoden. — 15) 2. Maxille eines Schizopoden. — 16) 2. Maxille eines Amphipoden. Ba Basale, Co Coxale, En Kaulade, Enp Endopodit, Exp Exopodit, i Pars incisiva, m Pars molaris der Mandibel.

ostraken und Dichelopoden höchstens angedeutet und bei den Cladoceren in wechselnder Weise ausgebildet; nur 1 Paar

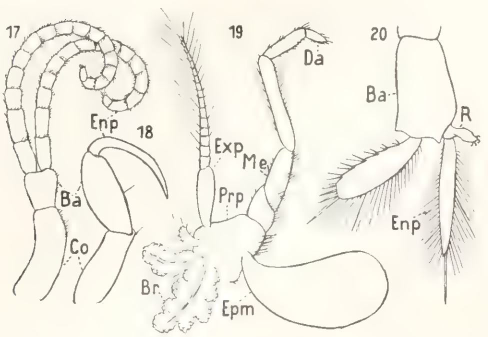


Fig. 17 bis 20. Rumpfbeine. 17) Rankenbein eines Cirripeden. — 18) Maxilliped eines Copepoden. — 19) Peräopod eines Lophogastriden. — 20) Pleopod von Nebalia. Ba Basale, Br Kieme, Co Coxale, Da Dactylus, Enp Endopodit Epm Brustplatte, Exp Exopodit, Me Merus, Prp Protopodit, R Retinaculum.

ist von ihr bei den Copepoden, Isopoden und manchen Schizopoden betroffen, 2 Paare bei den Amphipoden, 3 Paare bei manchen Sympoden und Schizopoden und bei Amphipoden und Decapoden, 5 Paare bei Stomatopoden (Fig. 101), und bei den Cirripedia thoracica (Fig. 88) sind alle vorhandenen Thoracopodien zu Greifbeinen (Cirren, Fig. 17) geworden. Während bei den Phyllopoden die Reihe der Thoracopodien sich ohne Grenze in die der Pleopodien fortsetzt (Fig. 83 bis 85), und bei den übrigen Entomostraken Pleopodien im morphologischen Wortsinn nicht existieren (weil die bei ihnen etwa vorhandenen Pleonsegmente beinlos sind), sind die 6 Paare von Pleopodien bei den Leptostraken und Malacostraken (Fig. 20, Fig. 91 bis 101, p) ganz anders gebaut als die Thoracopodien; es sind hier Spaltbeine, die die Ruderfunktion bei den Arten übernahmen, deren Thoracopodien das Rudern teilweise oder ganz gegen andere Funktionen aufgaben. Das hinterste Pleopodienpaar der Malacostraken, auch als Uropod (Fig 4, Urp, Fig 94, 95, 101 u) bezeichnet, weicht von den anderen in Gestalt und Stellung zum Rumpfe ab; es bildet bei Anomostraken und Thoracostraken mit dem Telson die Schwanzflosse (Schwanzfächer, Fig. 4), mit der der schwimmende Krebs steuert und die Vorwärtsbewegung hemmt oder bei ventro-rostrader Flexion des ganzen Pleons in eine Rückwärtsbewegung verwandelt; auch manche Isopoden haben eine ähnliche Schwanzflosse, während die Amphipoden sich durch den Besitz von 3 Paar Uropodien (Fig. 5, Urp) auszeichnen. Die beiden Beine eines Pleopodienpaares werden oft durch Häkchen (Retinacula, Fig. 20 R) verkoppelt, die am medialen Beinrande sitzen und in die Häkchen des Beines der Gegenseite eingreifen; diese Einrichtung zwingt die beiden Beine eines Paares zu synchronischem Schwingen. Nicht selten sind die vorderen Pleopodienpaare der Männchen Copulationsorgane (Fig 51, 98 p 1).

2b) Integument und Skelett. Die den Körper der Crustaceen überall umhüllende Haut (Integument) besteht wie bei allen Arthropoden aus zwei Schichten, aus der äußeren Cuticula und dem darunter liegenden Epithel (Hypodermis), von dem die Cuticula produziert wird. Indem die Cuticula in ihre Grundsubstanz, das Chitin, Kalkcarbonat und -phosphat aufnimmt, erhärtet sie und qualifiziert sich für die Funktionen eines Skeletts; dies ist also zunächst ein Exoskelett; aber indem Fortsätze des Integumentes (Apodeme) ins Körperinnere hineinwuchern und dort entweder den Muskeln zum Ansatz dienen oder sich zu Platten und Bögen (Endophragmen) verlöten, um innere Organe gegen Druck zu schützen, stellt die Cuticula bei allen Krebsen auch ein Endoskelett her. Die harten Skeletteile (Fig. 29 pa) haben die Grundform von Röhren, zwischen denen das Chitin weich und faltbar bleibt und dadurch eine Gelenkhaut (gh) bildet, die den Skelettröhren der Segmente und Glieder erlaubt, sich gegeneinander zu beugen und zu strecken; dabei schiebt sich jedes Segment mit seinem Hinterrande über den Vorderrand des folgenden Segmentes und jedes Glied mit dem distalen Rande über den proximalen des folgenden Gliedes. Um die Bewegungen, die die Skelettröhren gegeneinander ausführen, in mehr oder minder festen Bahnen zu halten, finden sich an den einander zugekehrten Rändern der Röhren allerlei Verdickungen und Fortsätze, nach deren Form man verschiedene Typen von Gelenken unterscheidet. Sehr verbreitet ist das Scharniergelenk (Fig. 21); es hat zwei diametrale Gelenkangeln, deren Knopf und Pfanne durch Verkürzung der Gelenkhaut enge zusammengehalten werden, so daß die Verbindungslinie der beiden Angeln die einzig mögliche Drehungsachse des Scharniers ist. Diese Beschränkung der Bewegungsmöglichkeiten auf eine einzige Ebene wird öfters, z. B. in den Scheren- und Gehbeinen der Decapoden, dadurch kompensiert, daß die einzelnen Gelenkachsen eines Beines verschieden orientiert sind, wodurch das Endglied des Beines einen weiten Verkehrsraum beherrscht. — Die Cuticula trägt eine Menge von Anhängen: Borsten, Haare, Haken, Stacheln, Schläuche, Kämme

usw., deren Funktionen ebenso mannigfaltig wie ihre Form und Anordnung sind. Sie wird von zahlreichen Poren durchsetzt, die in jene Anhänge führen oder

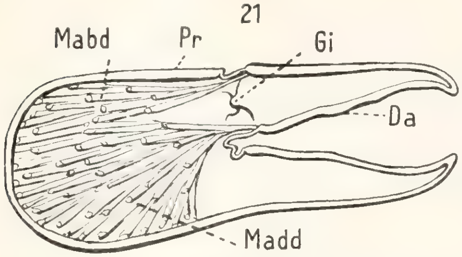


Fig. 21. Halbierte Krebsschere. Der bewegliche Haken (Da) ist mit dem Handglied (Pr) durch ein Scharnier verbunden, dessen eine Angel (Gi) sichtbar ist. Mabd Oeffner, Madd Schließer der Schere.

Mündungen der in der Hypodermis gelegenen, oft sehr zahlreichen Hautdrüsen sind. — Da die Cuticula nicht dehnbar ist, müssen die Krebse sie von Zeit zu Zeit abwerfen, um zu wachsen; sobald die alte Cuticula von der Hypodermis abgelöst, gesprengt und abgestoßen ist, kann die Hypodermis sich dehnen und an ihrer Oberfläche eine neue, weitere Cuticula produzieren. Diese Häutungen, durch die die Entwicklung jedes Krebses in streng voneinander geschiedene Stadien geteilt wird, wiederholen sich bei jungen Tieren häufiger als bei alten, dauern aber meistens noch nach erlangter Geschlechtsreife fort. Zugleich mit der Außenhaut wird auch die bisweilen mit komplizierten Anhängen besetzte Innenhaut von Vorder- und Hinterdarm, die eine Fortsetzung der Cuticula ist, und das Endoskelett ausgestoßen. Mit den Häutungen in Zusammenhang stehen die sogenannten Krebsaugen (Gastrolithe) der Flußkrebse und Hummer; das sind Kalklinsen in der Magenwand, die bei den Häutungen in die Magenhöhle fallen und sofort verdaut werden; durch Aufnahme des von ihnen gelieferten Kalkes erhärten zunächst die Mandibeln; dann frißt der Krebs von der abgeworfenen Haut (Spolie), deren Kalk das Hauptmaterial zur Erhärtung seiner neuen Haut liefert.

2c) Muskulatur. Die Muskeln, die mit seltenen Ausnahmen aus quergestreiften Fasern bestehen, lassen sich in 4 Kategorien teilen: 1. die eigentlichen Stammmuskeln, die sich mit jedem Ende an eines von zwei artikulierenden Segmenten heften, oder auch Segmente überspringen, mit oder ohne Abgabe von Faserbündeln an die übersprungenen Segmente; die ventralen von diesen Stammmuskeln beugen den Rumpf gewöhnlich viel stärker ventrad als die dorsalen dorsad; da die dorsade Beugung kaum über die Geradestreckung hinauszugehen pflegt, so bezeichnet man die Dorsalmuskeln als Extensoren (Fig. 32 me), im Gegensatz zu den ventralen Flexoren (mf). Diese Muskeln zeigen oft eine viel kompliziertere Anordnung, als die einfachen Bewegungen der Segmente erwarten lassen. Hierher gehören auch die Muskeln, die sich mit beiden Enden an Teile des nämlichen Segmentes heften, so z. B. der Muskel, der die beiden Klappen der Schale von Phyllopoden, Ostracoden usw. schließt. 2. Die Stammuskeln, die die Gliedmaßen gegen den Stamm bewegen; sie inserieren mit dem dickeren Ende an den Tergiten der Segmente und mit dem ventralen Ende an den Protopoditen der Gliedmaßen, sind also, im Gegensatz zu den eben erwähnten longitudinalen Stammuskeln, im ganzen Transversalmuskeln. 3. Die Musculi intrinseci der Gliedmaßen; jedes Glied pflegt von Muskeln bewegt zu werden, die im vorhergehenden Gliede liegen und sich an dessen Wand direkt, am bewegten Gliede aber mit Hilfe einer Chitinsehne inserieren. Als Typus von Gliedmuskeln können die beiden Antagonisten (Adductor, Abductor) in der Schere der Decapoden dienen (Fig. 21). 4. Die den inneren Organen eigentümlichen Muskeln.

2d) Das Nervensystem (Fig. 22 bis

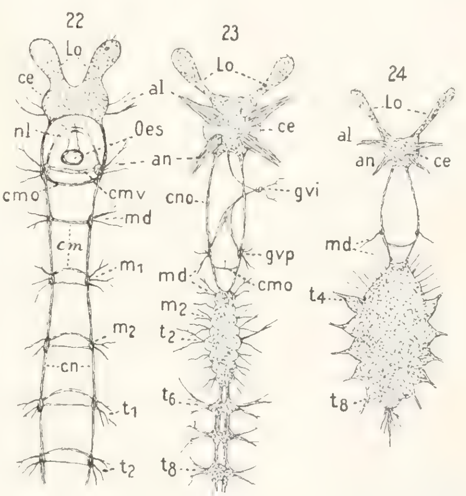
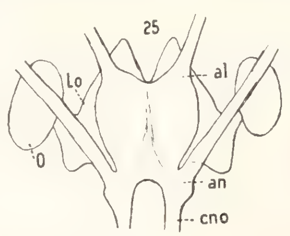


Fig. 22 bis 24. Nervensystem. 22) Vorderteil des Nervensystems eines Phyllopoden. — 23) Dasselbe von einem Stomatopoden. — 24) Nervensystem eines brachyuren Decapoden. al Antennulennerv, an Antennennerv, ce Gehirn, cm Commissur, cmo Hinterschlundcommissur, cmv Visceralcommissur, cn Connectiv, cno Schlundconnectiv, gvi unpaariges Visceralganglion, gvp paariges Visceralganglion, Lo Lobus opticus, m_1, m_2 Ganglion der 1., 2. Maxille, md Ganglion der Mandibel, nl Lippenring, Oes Oesophagus, t_1, t_2 usw. Ganglien und Nerven der Rumpfbeine.

25, 29). Das Nervensystem besteht in seiner ursprünglichen Gestalt, die wir bei den Phyllopoden (Fig. 22) vorfinden, aus zwei symmetrisch neben der Längsachse des Körperstammes hinziehenden Strängen, die in jedem Metamer zu einem Knoten, Ganglion, anschwellen und durch einen (selten zwei) Querstrang zwischen den beiden Ganglien jedes Metamers verbunden sind; diese Querstränge heißen Commissuren (cm), während die zwischen zwei aufeinander folgenden Ganglien liegenden Stücke der Längsstränge als Connective (Längscommissuren, cn) bezeichnet werden. Ein Paar Ganglien ist ein ebenso wesentlicher Bestandteil eines Metamers wie ein Paar Gliedmaßen. Das Nervensystem der Phyllopoden zeigt also den von den Anneliden her bekannten Strickleitertypus. Die beiden vordersten Connective (cno) bilden mit den zugehörigen Ganglien und Commissuren den Schlundring, so genannt, weil der Oesophagus (Oes) durch ihn hindurchtritt, der dadurch zugleich das Nervensystem in einen präoralen Abschnitt, das Gehirn (ce), und einen postoralen Abschnitt, das ventral vom Darm liegende Bauchmark abteilt. Von den Ganglien, zuweilen noch eine Strecke weit mit den Connectiven verbunden, gehen die Hauptnerven an die Muskeln des zugehörigen Metamers; das Gehirn innerviert außerdem die vorderen Sinnesorgane. Dieser Typus des Nervensystems läßt sich nun durch die ganze Reihe der Crustaceen verfolgen trotz vieler Modifikationen, die er erleidet. Diese bestehen in der Unterdrückung der Ganglien aller unterdrückten Metamere, dann besonders in Annäherung und Verschmelzung benachbarter Ganglien sowohl in longitudinaler wie in transversaler Richtung, wobei gleichzeitig die Connective und Commissuren kürzer werden und schwinden; außerdem können Ganglien infolge der Verkümmerung der von ihnen versorgten Organe verkümmern und wegfallen; auch kommen longitudinale Verlagerungen von Ganglien vor. — Die Ganglien des Gehirns sind fast immer zu einer Masse verschmolzen, die nur unvollkommen durch eine Furche in zwei laterale Hälften geteilt ist (Fig. 25). Zum Gehirn gehört allgemein das Paar der Ganglia antennularia (al, Zwischenhirn) und bei den stieläugigen Krebsen auch das rudimentäre Paar der Ganglia praeantennularia; davor liegen bei den Arten mit paarigen Augen die Ganglia optica (Vorderhirn, Lobi optici, Lo), deren (oft beträchtliche) Größe von der Ausbildung der Augen abhängt, und die bei den Podophthalma in die Stielaugen hinein verlegt sind, so daß sie mit dem Gehirn durch einen Stiel (fälschlich als Nervus opticus bezeichnet) verbunden sind. Bei den meisten Krebsen wird dem Gehirn auch das Paar der Ganglia antennaria einverleibt (Hinterhirn; Fig. 23, 24, 25, an), das aber bei Phyllopoden und Cladoceren seine ursprüngliche Lage am hinteren Ende der Schlundconnective beibehalten hat (Fig. 22, an); bei den anderen Krebsen bleibt die Commissur der Antennegannglien, trotz der Verlegung der Ganglien ins Gehirn, an ihrer ursprünglichen Stelle hinter dem Schlunde (Hinterschlundcommissur, cmo) und ist gewöhnlich von der Mandibelcommissur (bei Decapoden und Stomatopoden sehr weit) getrennt. — Im Bauchmark verschmelzen die beiden Ganglien jedes Paares gewöhnlich miteinander (Fig. 23), wobei die Connective aber öfters nebeneinander gesondert bleiben (der Strickleitertypus ist nur noch bei Cladoceren, Ostracoden und Anisopoden vertreten); die Paarigkeit der scheinbar unpaarig gewordenen Ganglien gibt sich aber stets aus ihrer inneren Struktur kund. Die Verkürzung des Bauchmarks durch Wegfall der hinteren von den vielen Ganglienpaaren, die die Phyllopoden noch besitzen, geht bei den übrigen Entomostraken, entsprechend der geringen Zahl ihrer Rumpfmetamere viel weiter als bei den Leptostraken und Malacostraken, die mit Ausnahme der kurzschwänzigen Decapoden (Fig. 24) ein langgestrecktes und reich gegliedertes Bauchmark besitzen. Longitudinale Verschmelzungen der übrig gebliebenen Ganglienpaare (bei Leptostraken und Malacostraken sind es 17) finden besonders im Vorderteil des Bauchmarks statt, hier verschmelzen fast überall mit dem Mandibelganglion (md) in mehr oder minder inniger Weise wenigstens die Ganglien beider Maxillen (m_1, m_2), öfters auch die der Maxillipeden (t_1, t_2 usw.), zur sogenannten Hinterschlundmasse, und bei den brachyuren Decapoden sind alle 17 Paare des Bauchmarks zu einer Masse vereinigt (Fig. 24). — Aus dem Bauchmark



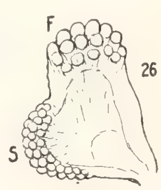


Fig. 25. Gehirn von Leucothoe, dorsal. — Fig. 26. Stielauge eines Tiefsee-Schizopoden. al Ganglion der Antennule, an Ganglion der Antenne, cno Schlundcommissur, F Frontauge, Lo Lobus opticus, O Auge, S „Seitenauge“.

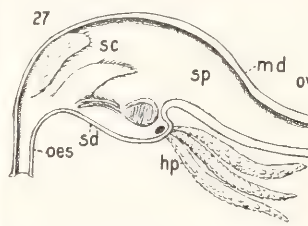
der Decapoden und Stomatopoden sind zwischen den Nervenfasern liegende Neu-

rochordstränge (riesige Nervenröhren) beschrieben worden, deren Deutung aber bestritten wird. — Außer dem von Gehirn und Bauchmark gebildeten zentralen Nervensystem besitzen die Krebse auch ein viscerales (sympathisches) System von Ganglien und Nerven. Der Hauptteil davon gehört dem Kopf an. Der hinteren Hälfte der Schlundconnective liegt jederseits ventral ein Ganglion (Ganglion viscerale par (Fig. 22, 23 gvp) auf, von dem aus ein Nerv (Ringnerv) um den Schlund zieht und sich vor diesem mit dem Ringnerv der Gegenseite in dem unpaarigen Lippenganglion vereinigt; so entsteht der Lippenring (nl), der aber hinter dem Schlund zwischen den paarigen Visceralganglien nur bei Phyllopoden und Cladoceren durch eine gesonderte Commissur (Visceralcommissur, cmv) vollständig geschlossen wird; bei den anderen Krebsen ist die Visceralcommissur vielleicht in die Hinterschlundcommissur (cmo) aufgenommen. Hierzu kommt (bei Copepoden und besonders bei Malacostraken) ein zweites (bei Decapoden auch ein drittes) unpaariges Ganglion, das Ganglion stomatogastricum (Fig. 23, gvi, anterodorsal vom Lippenganglion gelegen und mit ihm durch den Nervus visceralis impar verbunden), und der Nervus cerebrovisceralis, der eines der unpaarigen Ganglien mit dem Gehirn verbindet.

2e) Sinnesorgane. Unter den Sinnesorganen stehen die Augen und Frontalorgane mit dem Gehirn in engerer Verbindung als die übrigen, von denen längere Nervenbahnen zum Zentralorgan leiten. Die Krebse haben zweierlei Augen. Von ähnlichem Bau wie das der Plathelminthen ist das aus (meistens) 3 inversen Bechern zusammengesetzte, dem Gehirn aufliegende Medianauge, das die jüngste Larvenform der Krebse allgemein besitzt (weshalb es auch Naupliusauge heißt, Fig. 58, 59, 76, O) und das sich bei den Entomostraken und, wennschon rückgebildet, auch bei vielen Malacostraken bis in die adulten Stadien erhält. Die paarigen Augen, die zwar auch bei Entomostraken (Phyllopoden, Cladoceren, einigen Ostracoden und Copepoden, Cirripedien-Puppen) vorkommen (Fig. 83, 84, 89, 90, O), bei den Malacostraken aber allgemein verbreitet und am vollkommensten ausgebildet sind (Fig. 91 bis 101, O), sind dagegen Komplexaugen, und als solche auch dann von dem Naupliusauge zu unterscheiden, wenn sie, wie bei Cladoceren, in der Mediane zu einem unpaaren Cyclopenauge verschmelzen; bei Amphipoden kommt auch das Umgekehrte vor: jedes paarige Auge kann in 2 oder 3 gespalten sein. Wie erwähnt sind die paarigen Augen entweder sitzend oder gestielt, je nachdem alle dioptrischen Teile aus dem über den Lobi optici befindlichen Integument des Kopfes hergestellt sind, oder aber aus dem Integument beweglicher (meist ungegliederter) Anhänge (Augenstiele), in welche die Lobi optici (in 4 Ganglien gesondert) sich hineingeschoben haben. Gestielte Augen besitzen einige Phyllopoden und Anomostraken, ferner die Leptostraken, Schizopoden, Dichelopoden, Decapoden und Stomatopoden. Die Augen von Bewohnern lichtloser Orte (Tiefwasser, Höhlen) verkümmern entweder (Lockerung und Verminderung der Ommata, Schwinden des Pigmentes usw.), oder eine Gruppe der Ommata paßt sich an den Aufenthalt an, indem sie sich vergrößern und sich als sogenanntes Frontauge (Fig. 26, F) von dem (zuweilen ganz unterdrückten) Rest des Auges („Seitenauge“, S) abheben; die Frontaugen sind iridopigmentäre, besonders zur Wahrnehmung von Bewegungen (der Beute) eingerichtete Augen. — In morphologischer wie physiologischer Hinsicht rätselhaft sind die sogenannten Frontalorgane, die bei Phyllopoden, Cladoceren, Ostracoden, aber auch bei anderen Entomostraken und Malacostraken im Vorderkopf liegen, paarig oder unpaarig sind, zuweilen sich auch in dorsale und ventrale Teile sondern und äußerlich als Börstchen oder Stäbchen hervortreten. — Als Tastorgane sind haar- oder borstenförmige Anhänge der Cuticula anzusehen, wenn Ganglienzellen an ihrer Basis überhaupt auf eine Sinnesfunktion schließen lassen; solche Tastborsten können überall am Integument vorkommen und vielleicht auch zugleich mechanische Funktionen versehen. Dagegen sind weiche, zarthäutige Fäden, Kolben, Schläuche (Riechfäden, Leydigsche Organe, Aesthetasken), an deren Grunde ebenfalls Ganglienzellen angehäuft sind, hauptsächlich an den Antennulen lokalisiert (Fig. 9, Fläs), seltener auch an den Antennen oder Mundteilen; man schreibt ihnen die Perzeption chemischer Aenderungen im Medium zu, durch die die Krebse schon aus einiger Entfernung die Beute wittern und die Männchen, deren Aesthetasken größer und zahlreicher zu sein pflegen, ihre Weibchen aufspüren. Die sogenannten Calceoli an den Antennen der Amphipoden sind keine Sinnesorgane. — Der Besitz von Gehörorganen ist für Krebse ebenso zweifelhaft wie für andere Wassertiere, und um so unwahrscheinlicher, als die Organe, denen man eine besonders ausgebildete Hörfunktion zuschrieb, sich als Gleichgewichtsorgane (statische Organe) herausgestellt haben. Das sind die Statocysten der Decapoden und Mysideen: Höhlen, die durch Einstülpung des Integumentes entstanden, also mit Chitin ausgekleidet, und innen mit elastischen Sinneshaaren besetzt sind; diese regel-

mäßig angeordneten Haare tragen meistens Statolithen, d. h. bei den Decapoden nach jeder Häutung eingeführte und durch Drüsensekret an die Haare geklebte Sandkörner, bei den Mysideen ein von dem Organe selbst gebildetes Konkrement aus Fluorcalcium; die Statocysten der Decapoden liegen jederseits im ersten Gliede des Schaftes der Antennulen (so auch bei Anomostraken), die der Mysideen (Fig. 4 Stc) in den Endopoditen des Uropodienpaares. Aehnliche Organe werden auch bei Anthura (Isopod) im Telson, bei Centropages (Copepod) im Hinterteil des Kopfes und bei Amphipoden im Vorderkopf beschrieben. — Obwohl also Gehörorgane nicht nachgewiesen sind, gibt es doch Arten mit Tonapparaten, die indessen das Vorhandensein von Gehörempfindungen bei ihren Besitzern ebensowenig beweisen, wie ihre bunten Pigmente die Farbenempfindung ihrer Augen. Meist sind die Töne knarrende Geräusche zweier aufeinander geriebener Panzerteile, bei manchen Stomatopoden der Uropodien gegen das Telson, bei Palinuriden des 1. Antennengliedes gegen den Kopfpanzer, bei mehreren Brachyuren des Handgliedes der Scheren gegen das Mundfeld (Matuta) oder gegen das Ischium des Scherenbeines (Ocypode), oder der beiden vorderen Gehbeine gegen die Kante des Carapax (Potamon); die Trichonisciden haben Schrillapparate an der Basis des letzten Peräopodien. Einen Schnalzlaut bringen manche Eucyphiden hervor, indem sie beim raschen Oeffnen der Schere einen Zapfen am Dactylus aus einer Grube am Hakenfortsatz des Handgliedes plötzlich herausziehen.

2f) Verdauungsorgane (Fig. 27, 29). Das Verdauungsrohr beginnt mit dem ventral im Kopfsegment gelegenen, von Epistom (Labrum) und Metastom (Labium) eingefaßten Munde (m), tritt dorsad aufsteigend durch den Schlundring, biegt nach hinten um und verläuft dann in gerader Richtung zum After, der im Endsegment bei Entomostraken dorsal oder terminal, bei Leptostraken und Malacostraken ventral liegt. Während bei Entomostraken der aufsteigende Anfangsteil (Oesophagus, oes, Schlund) in den Darm direkt überzugehen pflegt, erweitert er sich bei Leptostraken und Malacostraken dorsal vom Schlundring zu einem sackförmigen Magen (sc, sp); dieser zieht sich wiederum zum Dünndarm zusammen, dessen Endteil Rectum (r) heißt. Diese nach der äußeren Gestalt abgegrenzten Abschnitte des Verdauungsrohres fallen nicht immer zusammen mit seinen drei auf morphogenetischer Grundlage unterschiedenen Hauptteilen. Denn der vom Ectoderm stammende Vorderdarm (Stomodäum, sd), der so weit reicht wie eine chitinige Intima ihn auskleidet, endet bei den Entomostraken kurz hinter dem Schlundring, bei Leptostraken und den meisten Malacostraken an der hinteren Magengrenze, zuweilen aber auch schon davor oder



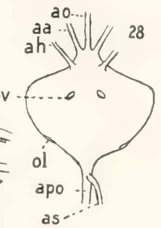


Fig. 27. Vorderteil des Verdauungsrohrs eines Sympoden, durch einen Medianschnitt halbiert. hp Hepatopancreas, md Mesodäum, oes Oesophagus, sc Cardialmagen, sd Stomodäum, sp Pylorusmagen.

Fig. 28. Herz des Flußkrebses, ventral. aa Antennenarterie, ah Eingeweidearterie, ao Aorta, apo Dorsalarterie des Pleon, as Arteria descendens, ol laterale Ostien, ov ventrale Ostien.

erst dahinter. Noch verschiedener an Ausdehnung ist der entodermale Mitteldarm (Mesodäum, md), der bei Entomostraken und Leptostraken bis zum Analsegment reicht, innerhalb mancher Malacostrakenordnungen aber an Länge variiert und bei Isopoden, wo die Chitinintima des Hinterdarms an die des Vorderdarms stößt, als besonderes Darmstück ganz ausfällt. Der variabeln Lage seiner vorderen Grenze entsprechend variiert nun auch die Länge des ebenfalls ectodermalen Hinterdarms (Proctodäums) bei den Malacostraken beträchtlich. — Die Wand des Verdauungsrohres besteht aus 4 Schichten: aus der Intima, die wie erwähnt im Vorder- und Hinterdarm eine Fortsetzung der Cuticula des Integumentes ist und im Mitteldarm meist durch einen Stäbchensaum ersetzt wird, aus dem Epithel, das im Vorder- und Hinterdarm die Hypodermis des Integumentes fortsetzt (oft schwer nachweisbar), im Mitteldarm aber die Hauptfunktionen der Verdauung versieht, aus der Muscularis (Ring- und Längsfasern) und aus der bindegewebigen äußeren Serosa. Außer der Muscularis sind an den Bewegungen des Vorder- und Hinterdarms noch Dilatatoren beteiligt, die zwischen Integument und Intima ausgespannt sind. — Der Anfangsteil des Vorderdarms hat die Nahrung wohl nur aus der Mundhöhle in den Magen zu befördern, was durch Sekrete der in der Mundgegend liegenden Schleim- (? Speichel-) Drüsen erleichtert wird. Eine dreifache Funktion hat dagegen der Endteil des Vorderdarms bei den Arten, wo er zu einem Magen erweitert ist, und um

ihretwillen ist die Intima des Magens mit sehr mannigfaltigen, zuweilen in den Dünndarm hineinragenden Auswüchsen (Leisten, Zungen, Falten, Zähnen, Haaren, Reusen) ausgestattet. Diese Gebilde dienen im Vorderteil (Cardialkammer sc) des Magens sowohl dazu, den Rücktritt der verschluckten Bissen zu hindern, als auch (wenn sie kräftig genug sind) die von den Mundteilen nicht genügend zerkleinerten Bissen zu triturieren (in welchem Falle der Magen als Kaumagen bezeichnet wird); im Hinterteil (Pyloruskammer, sp) des Magens funktionieren sie als Filter, in denen die triturierte Nahrung der Einwirkung der Enzyme ausgesetzt und der Chylus von eigentümliche Struktur aufweist, wird ihm auch die Funktion der Resorption zugeschrieben. Einige Parasiten, die wie die Rhizocephalen den Nährsaft dem Wirt osmotisch entnehmen, oder wie die Monstrilliden in der Jugend Reservestoffe aufhäufen, haben als adulte Tiere keinen Darm; bei anderen Arten kann der Hinterdarm und der After fehlen.

2g) Blutgefäßsystem (Fig. 28, 29, 32). Das Blut zirkuliert nur zum Teil in eigentlichen, mit besonderen Wänden versehenen Gefäßen, großenteils aber in Lacunen, d. h. zur Leibeshöhle gehörigen Räumen zwischen Eingeweiden, Muskeln und Integument, die nicht durch eigene Wände,

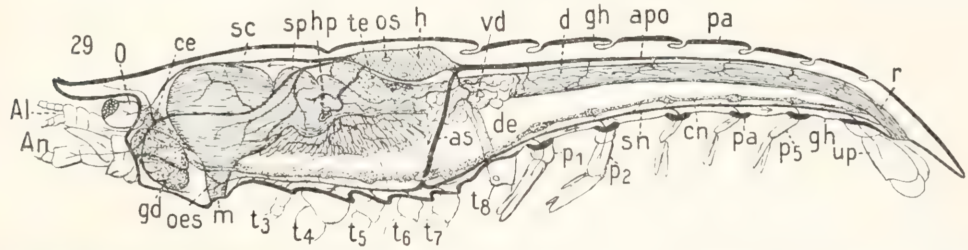


Fig. 29. Männlicher Flußkrebs, in der Medianebene halbiert. Al Antennule, An Antenne, apo dorsale Arterie des Pleon, as Arteria descendens, ce Gehirn, cn Connective des Bauchstranges, d Darm, de Ductus ejaculatorius, gd grüne Drüse, gh Gelenkhaut, h Herz, hp Hepatopancreas, m Mund, O Stielauge, oes Oesophagus, os Ostium, p_1, p_2 usw. Pleopodien, pa Hartskelett, r Rectum, sc Kaumagen, sn Subneuralarterie, sp Pylorusmagen, t_1, t_2, usw. Thoracopodien, te Hoden, up Uropod, vd Vas deferens.

den unverdaulichen Nahrungsteilen abgepreßt wird. Das Epithel des Mitteldarmes hat die Funktionen der Sekretion von Enzymen und der Resorption. Da er oft sehr kurz ist, könnte er diese Funktionen nicht in dem erforderlichen Maße versehen, wenn seine Wand nicht in Divertikel (Cöca) ausgestülpt und die verdauende Epithelfläche dadurch erweitert wäre; doch kommen solche Cöca auch bei Arten mit langem Mitteldarm vor. Sehr verbreitet sind die vom Vorderende des Mitteldarms abgehenden Cöca, früher Leber, jetzt Hepatopancreas oder Mitteldarmdrüse (hp) genannt; es sind meistens paarige, wenn auch öfters aus medianer Wurzel entspringende Taschen oder Schläuche, die bis ans Körperende reichen können und sich manchmal in reich verästelte Bäumchen auflösen. Weniger häufig kommen Cöca am Hinterrande des Mitteldarms vor (die in morphologischer wie physiologischer Hinsicht den vorderen Cöca, nicht etwa den Malpighischen Gefäßen gleichen) und ganz vereinzelt (Anomostraca) in seinem mittleren Verlauf. Der Hinterdarm, der gegen den Mitteldarm durch eine Klappenvorrichtung zur Verhinderung des Rücktrittes der Fäces verschließbar ist, hat die Fäces hinaus zu befördern, und bei Isopoden, wo er eine sehr sondern eben nur durch diese Organe begrenzt werden; doch können die Lacunen von Bindegewebemembranen durchkreuzt sein, durch die die Verteilung und Richtung des Blutstromes reguliert wird. Mit Ausnahme mancher Entomostraken haben nun alle Krebse wenigstens ein eigenwandiges Gefäß: das in der Mediane des Körperstammes dorsal vom Darm gelegene kontraktile Rückengefäß oder Herz, das vorn in eine Aorta übergeht. Dies Hauptgefäß hat bei den anostraken Phyllopoden die Form eines langen Schlauches, der den ganzen Rumpf durchzieht; seine muskulöse Wand ist in jedem Segment von einem Paar verschließbarer Spalten (Ostien) durchbrochen; nur im Analsegment endigt er mit einem terminalen Ostium. Es liegt in einer entsprechend langen Lacune, dem Pericardsinus (Fig. 32 ps), den eine Bindegewebemembran (co) von den Lacunen (vs) der ventralen Längshälfte des Rumpfes (worin Darm und Bauchmark) scheidet, so daß er nur hinten mit ihnen kommuniziert. Rhythmische Kontraktionen des Rückengefäßes saugen das Blut aus dem Pericardsinus durch die Ostien in das Rückengefäß, treiben es in diesem rostrad, durch das Vorderende der Aorta hinaus und

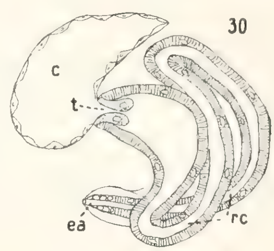
in die Kopflacunen hinein; von diesen aus durchströmt es caudad die ventralen Lacunen des Rumpfes und der Gliedmaßen, wobei es die Organe bespült und zugleich durch die für den Gaswechsel geeigneten Integumentstellen Sauerstoff aufnimmt, und schließlich tritt es von hinten her wieder in den Pericardsinus und das Rückengefäß ein. Bei den notostraken und noch mehr bei den conchostraken Phyllopoden ist das Herz verkürzt und hat weniger segmentale Ostienpaare, und unter den übrigen Entomostraken besitzen nur die Cladoceren, Brachiuren und einige Ostracoden und Copepoden ein Herz, das sackförmig ist und nur ein Paar Ostien hat; bei ihnen ist die Zirkulation ähnlich, während beim Mangel eines Herzens eine unregelmäßige Blutbewegung durch Muskelkontraktionen und Darmperistaltik bewirkt wird. Nach dem Anostrakentypus ist auch das Blutgefäßsystem der Leptostraken und Malacostraken gebaut und die Zirkulation verläuft in ähnlicher Weise; aber bei den meisten von diesen Krebsen sendet das muskulöse Herz außer der Aorta noch andere Arterien ab: eine mediale Dorsalarterie ins Pleon (Fig. 29, apo) und ferner eine verschiedene Zahl von lateralen Arterien. Alle diese Gefäße haben keine Muskeln, verschließen sich gegen das Herz bei der Diastole durch ein Klappenventil und können sich in Aeste und capillarenartige Zweige auflösen, aus deren oft sehr feinen Endöffnungen das Blut in die Lacunen quillt. Das lange, bis hinten ins Pleon reichende Anostrakenherz mit seinen segmentalen Ostien finden wir unter den Malacostraken nur bei den Stomatopoden wieder (mit 13 Ostienpaaren; der dem Decapodenherzen entsprechende Vorderteil des Herzens ist etwas erweitert); bei den Leptostraken (mit 7 Ostienpaaren), Anomostraken und manchen Schizopoden reicht es nur bis zur hinteren Grenze des Thorax; einen noch kürzeren Schlauch bildet es bei Arthrostraken, und bei den übrigen Malacostraken ist es sackförmig; es hat bei allen Malacostraken, die Stomatopoden ausgenommen, höchstens 3 Ostienpaare. Das verkürzte Rückengefäß (h) liegt überall in den vorderen Thoraxsegmenten, nur bei Isopoden im Hinterteil des Thorax und Pleon. Die Ursache dieser abweichenden Lage des Isopodenherzens dürfte die gleiche sein, der die Stomatopoden ihr fast bis ans Körperende reichende Herz verdanken: die Atmung durch Pleopodienkiemen; wir nehmen an, daß gerade in diesen beiden Gruppen der hintere Abschnitt des den ganzen Rumpf durchziehenden Herzens der Protostraken erhalten blieb, bei den übrigen, durch Thoraxkiemen atmenden Gruppen aber verkümmerte, weil es überall vorteilhaft ist, wenn Herz und Kiemen nahe beieinander liegen; denn so kann das in den Kiemen (die wie bei allen Arthropoden in den venösen Strom eingeschaltet sind) arteriell gewordene Blut auf dem kürzesten Wege ins Herz gelangen und sogleich in den Körper gepumpt werden. Die rhythmischen Kontraktionen des Herzens sind bei kleinen Krebsen durchschnittlich zahlreicher als bei großen; die Normalfrequenz in der Minute ist z. B. bei Maja 25, bei Cyclestheria 150, bei Larven von Lysiosquilla 240, bei Daphnia 250 und bei Labidocera nicht mehr zählbar. Unter den Arterien der Malacostraken sei das neben der Aorta abgehende Paar der Antennenarterien (Fig. 28, aa) und das mehr ventral entspringende Paar der Eingeweidearterien (hepaticae, ah) erwähnt, besonders aber die unpaarige Subneuralarterie (Fig. 29, 32, sn), die ventral vom Bauchmark den Thorax, oft auch das Pleon durchzieht. Sie findet sich bei Isopoden, wo sie vorn mit einem von Aortaästen gebildeten, den Schlund umfassenden Gefäßring kommuniziert, und bei Thoracostraken; bei diesen steht sie mit dem Herzen durch Arteria descendens (as) in Verbindung, eine nur auf einer Körperseite vom Herzen ventrad absteigende Arterie, die die Hinterschlundmasse meistens durchbohrt und in die Subneuralarterie mündet. — Herz und Gefäße haben kein echtes Endothel. Das Blut ist nicht oder schwach gefärbt. Die Blutzellen, die bei einigen Entomostraken vermißt werden, entstehn bei Malacostraken in sogenannten globuligenen Organen, die an den Wänden von Blutlacunen liegen, verstreut oder zu 1 bis 3 Paaren, im Kopf (Amphipoden, Decapoden, Schizopoden) oder im Thorax (Isopoden), und bei Stomatopoden die Subneuralarterie umgeben.

2h) Respirationsorgane. Die Fähigkeit, die Aufnahme von Sauerstoff zu vermitteln, hatte ursprünglich wohl die ganze Körperhaut an allen Stellen, wo sie für diese Funktion genügend durchlässig war; sie wird auch der Intima des Hinter- und Vorderdarms zugeschrieben. Indessen haben sich für die Atemfunktion bestimmte Teile des Körperstammes (besonders die als Schale, Schild, Mantel erwähnten Anhänge, und zwar die zarte, dem Körper zugekehrte Wand dieser Duplicaturen) und der Gliedmaßen differenziert. Vor allem sind es die Epipodite der Thoracopodien, die die Qualität von eigentlichen Kiemen (Branchien) durch Oberflächenvergrößerung (Umformung in Lamellen, Kämme, Bäumchen) und dadurch erlangten, daß in ihnen durch bindegewebige Balken und Septen mäandrische Bahnen hergestellt wurden, damit das durchströmende

Blut darin zur Sättigung mit Sauerstoff Zeit gewinne. Wir finden solche Epipoditkiemen, öfters nur an einigen Thoracopodien, aber auch zu mehreren an demselben Bein, bei Phyllopoden, einigen Cladoceren, bei Leptostraken, Amphipoden und den meisten Thoracostraken (Fig. 8, 19, Br), während die Stomatopoden (Fig. 101 br) außer durch sie noch durch Kiemenbüschel am Exopodit der Pleopodien, und die Isopoden ausschließlich durch die Aeste der Pleopodien selbst atmen; auch manche Mysideen scheinen Pleopodienkiemen zu haben. Die reichste Ausbildung zeigen die thoracalen Kiemen bei den Decapoden, sowohl an Zahl — es können bis zu 3 an jeder Seite der Segmente vorkommen (Fig. 32), die, je nachdem sie proximal vom, oder am, oder distal vom Rumpfgelenk der Beine ansitzen, Pleurobranchien, Arthrobranchien (abr) oder Podobranchien (pbr) heißen — als auch hinsichtlich der Ausstattung mit 2 (Phyllobranchien) oder mehr (Trichobranchien) Reihen von Nebenschläuchen. Die Thoracobranchien flottieren entweder frei im Wasser oder sie werden von den Epimeren des Rückenschildes oder der Schale überwölbt, die sich bei Sympoden, Anisopoden und besonders bei den kriechenden Decapoden mit ihren Rändern an die Coxalia der Beine legen und dadurch (als sogenannte Branchiostegite, Fig. 32, bs) Schutzhöhlen (Atemkammern) für die Kiemen bilden; den Kiemen der Amphipoden gewähren die Thoraxepimere, den Pleopodienkiemen der Isopoden Teile der Pleopodien oder Uropodien Schutz, die zu Kiemendeckeln versteift sind. Die von den Schildepimeren bedeckten oder in Atemkammern eingeschlossenen Kiemen bedürfen besonderer Vorrichtungen, durch die sie mit frischem Atemwasser bespült werden; dieser Funktion dienen einzelne in Ventilatoren oder Atemplatten umgewandelte Teile (Exopodite und Epipodite) besonders der 2. Maxille und der Maxillipeden, die durch ihre Schwingungen das Wasser von hinten nach vorn durch die Atemkammern treiben; die Decapoden können die Stromrichtung invertieren, wodurch den im Sande eingegrabenen, nur die zu einem Rohr zusammengelegten Antennulen hinausstreckenden Arten die Atmung überhaupt erst ermöglicht wird. Die Kiemen der terrestren Isopoden und Decapoden zeigen histologische Eigentümlichkeiten; sonst aber atmen sie mit den gleichen Organen wie ihre wasserbewohnenden Verwandten; nur bei Birgus latro sind (unter Verkümmerung der Kiemen der Thoracopodien) an der Innenfläche der Branchiostegite zahlreiche Kiemen- oder Lungenbäumchen hervorgewachsen.

2i) Exkretionsorgane und andere Drüsen (Fig. 30). Die hauptsächlichsten Exkretionsorgane sind die Antennendrüse und die Maxillendrüse, so benannt nach der Lage ihrer Mündungen im Protopodit der Antenne und im oder am proximalen Teil der hinteren Maxille; die Drüsen, zumeist die Maxillendrüse, werden auch als Schalendrüsen bezeichnet, wenn ihre Schleifen zwischen die Wände der Schalenlamellen geschoben sind. Beide Exkretionsorgane kommen in je einem Paare vor, aber selten zusammen bei demselben Tiere; sie scheinen vielmehr zu vicariieren. Während nämlich die bei den Entomostraken in den Larvenstadien gut ausgebildete Antennendrüse im späteren Leben rudimentär wird oder ganz verloren geht, und sich dafür die Maxillendrüse beim adulten Tiere herausbildet (nur die Ostracoden scheinen beide Drüsen als adulte Tiere zu besitzen), so ist das Umgekehrte bei Schizopoden und

Fig. 30. Antennendrüse eines Gammariden. c Cölomsäckchen, t Trichter, rc Harnkanal, ea Harnleiter.



Decapoden der Fall, deren larvale Maxillendrüse später schwindet, während die Antennendrüse (bei den Decapoden grüne Drüse genannt, Fig. 29 gd), sich ausbildet; auch adulte Leptostraken haben entwickelte Antennendrüsen bei verkümmerten oder fehlenden Maxillendrüsen; dagegen fehlt den adulten Isopoden, Anisopoden, Anomostraken, Stomatopoden, Sympoden die Antennendrüse ganz oder bis auf geringe Reste, während ihre Maxillendrüse vorhanden und zuweilen sehr groß ist. Der Bau beider Drüsen stimmt nahe überein (Fig. 30); ihr proximalster Teil ist das Endsäckchen (c), das in den vielfach gewundenen Harnkanal (Labyrinth, rc) übergeht; beide Abschnitte sind oft mit Divertikeln versehen; das Ende des Harnkanals erweitert sich zuweilen zu einer Art Harnblase und mündet mit einem kurzen Harnleiter (ea) nach außen. Zwischen Endsäckchen (Cölomsäckchen) und Harnkanal (Nephridium) befindet sich ein aus wenigen Zellen (des Säckchens) hergestellter Trichterapparat (t). Das Epithel von Säckchen und Kanal ist verschieden, aber in beiden findet die Exkretion statt. Das Säckchen und wohl auch der Kanal ist mesodermaler, der Leiter ectodermaler Herkunft. Vielfach wurde beobachtet, daß der Harnkanal der marinen Arten kürzer

ist als der verwandter Süßwasserarten. Bau und Ontogenese erweisen Antennen- und Maxillendrüse als segmentale, von den Nephridialorganen der Annulaten abzuleitende Organe. Auch andere Zellgruppen (Coxaldrüsen, Kiemendrüsen, Nephrocyten usw.) und Cölomtaschen, denen ebenfalls auf Grund von Fütterungsversuchen exkretorische Funktion zuerkannt wird, zeigen nicht selten segmentale Anordnung und werden (wie auch die Ausführgänge der Genitalorgane) als Reste von Nephridialorganen gedeutet; exkretorische Funktionen haben vielleicht auch Epithelzellen der Darmcöca, manche der zahlreichen Hautdrüsen im Integument, und als Nebenfunktion auch die Cementdrüsen der Cirripedien, die als Nackenorgan bezeichnete Klebdrüse von Phyllopoden und Cladoceren usw.

2k) Leuchtorgane. Leuchtorgane sind ziemlich selten bei Krebsen. Sie kommen in zwei Formen vor. Als Leuchtdrüsen, deren Sekret aufleuchtet, wenn es ins Wasser gespritzt wird, finden sie sich bei einigen Copepoden (regelmäßig angeordnete oder diffus verstreute Hautdrüsen an Stamm und Gliedmaßen) und Ostracoden (einzellige Drüsen des Epistoms oder die Maxillendrüsen). Komplizierte Leuchtorgane (Fig. 31), drehbar und ausgestattet mit Reflektor (rfl), Pigment (pg) und Linse (l), und deshalb lange für Augen gehalten, haben besonders die Dichelopoden (Fig. 98), und zwar ventral am Rumpf (paarig am Thorax, median am Pleon) und in den Augenstielen; das Leuchten findet in diesen Organen selbst statt, vielleicht in ihrem zentralen Teil, dem Streifenkörper (st). Von ähnlichem Bau dürften die sehr zahlreichen, über Stamm und Gliedmaßen verstreuten, selbst in den Kiemenkammern vorkommenden Leuchtorgane von

31

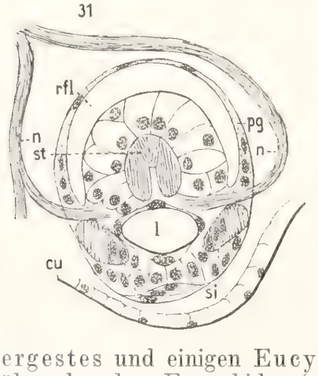


Fig. 31. Leuchtorgan am Thorax von Nematoscelis. Schnitt. cu Cuticula, l Linse, n Nerv, pg Pigment, rfl Reflector, si Blutsinus, st Streifenkörper.

Sergestes und einigen Eucyphiden sein, während andere Eucyphiden (vielleicht auch Dichelopoden) Leuchtsekret auszustoßen scheinen. Auch an den Stielaugen einer Pasiphäa-Art wurden von der Mundgegend ausgehende Leuchtströme beobachtet.

2l) Bindegewebe. Das Bindegewebe das den inneren Organen die sie einhüllende Tunica propria liefert, sie und benachbarte Teile des Integumentes durch Fäden und Balken (Connectivfasern) verbindet und die Leibeshöhle durch Septen abteilt (Fig. 32 co), enthält auch Fett- und Pigmentzellen. Die Fett-

32

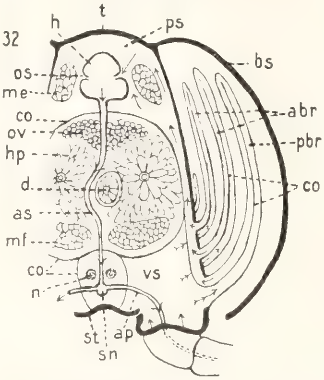


Fig. 32. Querschnitt durch die hintere Thoraxgegend eines weiblichen Flußkrebses. abr Kiemen (Arthrobranchien), ap Beinarterie, as Arteria descendens, bs Kiemendeckel, co bindegewebige Scheidewände zwischen den Blutlacunen im Körper und in den Kiemen, d Darm, h Herz, hp Hepatopancreas, me Streckmuskel des Pleon, mf Beugemuskel des Pleon, n Bauchstrang, ov Ovar, os Ostium, pbr Kieme (Podobranchie), ps Pericardsinus, sn Querschnitt durch die Subneuralarterie, st Sternit, t Tergit, vs ventraler Blutsinus.

zellen, entweder verstreut oder an manchen Stellen zu einem Fettkörper angehäuft, bilden Magazine von Reservestoffen (Fetttröpfchen), die zeitweise bei reichlicher Ernährung sich in den Zellen aufspeichern, um dann wieder, besonders für Fortpflanzungsprodukte, verbraucht zu werden. Die Pigmentzellen (Chromatophoren), bei vielen Malacostraken reich entwickelt und verschiedenfarbig, sind meistens kontraktil, können sich zu ungemein fein verästelten Sternzellen ausdehnen, zu Klümpchen zusammenziehen; diese Bewegungen, die unter dem Einfluß des Lichtes stehen, bewirken öfters Anpassung an die Farbe der Umgebung.

2m) Genitalorgane (Fig. 29, 32 bis 40). Die Crustaceen sind mit wenigen, später zu nennenden Ausnahmen getrennten Geschlechtes. Die Genitalorgane bestehen in beiden Geschlechtern aus dem keimbereitenden Abschnitt, Ovar (Eierstock, Fig. 32 bis 37 ov) und Testis (Hoden, Fig. 29, 38 bis 40 te), und dem keimleitenden Abschnitt, der wiederum einen mesodermalen Teil, beim ♀ Oviduct (od), beim ♂ Vas deferens (vd) genannt, und einen meist kurzen

ectodermalen Teil, beim ♀ als Vagina und Vulva (v), beim ♂ als Ductus ejaculatorius (Fig. 29 de) bezeichnet, unterscheiden läßt; die ♀ haben außerdem nicht selten eine durch Einstülpung des Integumentes entstandene Tasche, in der bei der Begattung das Sperma deponiert wird, und die daher Receptaculum seminis (Spermathek, rs) heißt, und bei den ♂ mündet der Ductus ejaculatorius zuweilen auf einem cylindrischen Anhang (Penis, Fig. 40, 92, pe), zu dessen Bildung Gliedmaßen oder Teile davon verwendet worden sind. Die keimbereitenden Organe sind ein Paar einfache oder verästelte Säcke oder Rohre, und liegen lateral oder dorsal vom Darm, ventral vom dorsalen Blutgefäß (Fig. 29 te, 31 ov); im übrigen ist ihre Lage und auch ihre Ausdehnung sehr verschieden; meistens finden sie sich im Vorderteil des Thorax, über den sie bei den Arthrostraken weder nach vorn noch nach hinten hinausragen; öfters reichen sie bis in die Stirngegend und bis an den After, und bei den anostraken Phyllopoden, anomuren Decapoden und den Stomatopoden sind sie auf den Hinterleib beschränkt. Die beiden lateralen Schläuche, aus denen die Ovare und Testes bestehen, bleiben oft vollkommen voneinander gesondert (Fig. 35, 40), bisweilen sind sie durch unpaarige Stücke verbunden und können sogar zu einem unpaarigen, medianen Organ verschmelzen; sie sind fast stets symmetrisch gebaut; in seltenen Fällen (z. B. bei den ♂ mancher Copepoden) verkümmern sie auf einer Körperseite. Nur selten sind Ovare und Testes ihrer ganzen Ausdehnung nach mit keimbereitendem Epithel versehen; gewöhnlich ist die Keimbildung auf bestimmte Stellen (Keimlager) beschränkt. Der 2. Abschnitt, der die Eier und Spermien weiter und hinaus leitet und daher mit Muskelfasern versehen ist, ist paarig bis auf das mediane Endstück bei manchen Entomostraken. Er hat oft drüsige Wände, welche Divertikel und auf diese Weise Anhangsdrüsen bilden können; bei den ♀ secernieren sie einen Kittstoff (ce), der die Eier einhüllt, zusammenballt und anklebt (doch kann dieser Eikitt auch von anderen Drüsen geliefert werden); bei den ♂ mancher Copepoden, Dichelopoden, Decapoden usw. versorgen diese Drüsen die sogenannten Spermatophoren (sp), d. h. Pakete von Spermien, mit Hüllen, Klebe- und Austreibestoffen. Die Mündungen der Oviducte liegen bei allen Leptostraken und Malacostraken im 6. und die der Vasa deferentia im 8. Thoracomer (Fig. 29, 36, 40), entweder in den Coxalia des zugehörigen Beines oder medial davon an der Ventralwand des Segmentes; bei den Entomostraken münden die Genitalorgane in sehr verschiedenen Segmenten: bei den Phyllopoden im 11. Rumpfsegment oder noch weiter hinten, am weitesten vorn bei den ♀ der Cirripedien, nämlich im 1. Thoraxsegment; bei Phyllopoden, Branchiuren und Copepoden münden die Organe beider Geschlechter im selben Segment. Die Spermien (Fig. 41 bis 49) der Crustaceen scheinen nur selten beweglich zu sein; die der Malacostraken lassen gewöhnlich Kopfteil und Schwanzfaden unterscheiden; durch eigentümliche Formen und den Besitz starrer Fortsätze zeichnen sich die Spermien der Decapoden aus, durch Größe die der Ostracoden; bei diesen kommen Spermien vor, die 10 mal so

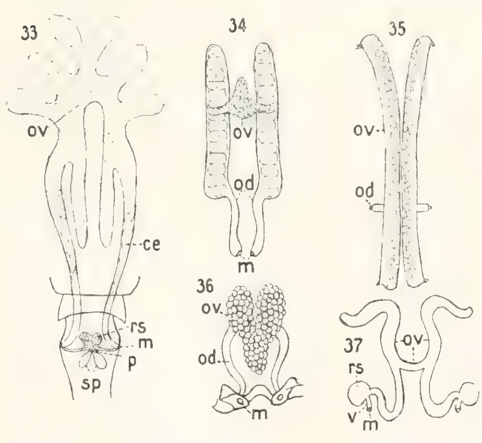


Fig. 33 bis 37. Weibliche Genitalorgane. 33) Cyclops. — 34) Mysis. — 35) Asellus. — 36) Flußkrebs. — 37) Inachus. ce Kittsubstanz, m Mündung des Oviductes, od Oviduct, ov Ovar, p Begattungsporus, rs Receptaculum seminis, sp Spermatophore, v Vagina.

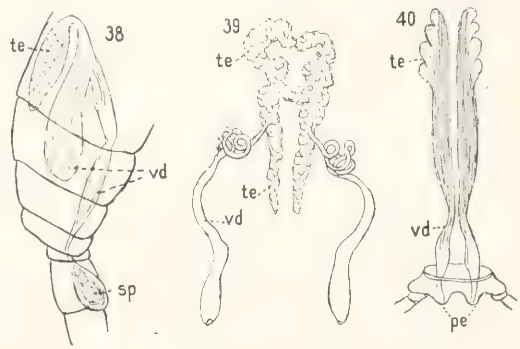


Fig. 38 bis 40. Männliche Genitalorgane. 38) Cyclops. — 39) Palämon. — 40) Leucon. pe Penis, sp Spermatophore, te Hoden, vd Vas deferens.

lang sind wie das Männchen, das sie produziert. — Außer durch diese eigentlichen Genitalorgane unterscheiden sich die Geschlechter durch den Besitz der sogenannten

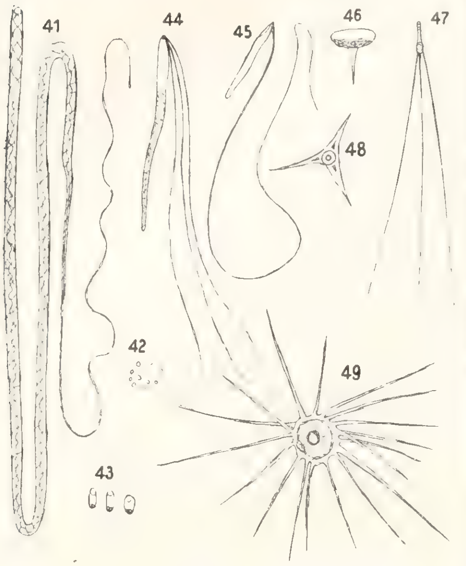


Fig. 41 bis 49. Spermien. 41) Notodromas. — 42) Paracalanus. — 43) Podon. — 44) Leucon. — 45) Asellus. — 46) Palämon. — 47) Porcellana. — 48) Pilumnus. — 49) Flußkrebs.

sekundären Genitalorgane, zunächst solcher, deren unmittelbarer Zusammenhang mit der Fortpflanzung in die Augen springt. Ihre Funktion ist zwiefach; die der ♂ dienen dazu, die Genitalprodukte der beiden Geschlechter in Kontakt zu bringen und dadurch die Befruchtung zu ermöglichen, die der ♀ schützen und fördern die Entwicklung der Embryonen; jene sind sekundäre Copulationsorgane, diese Organe der Brutpflege. Die ♂ besitzen in den reicher als bei den ♀ ausgebildeten Aesthetasken der Antennulen (Fig. 50) Sinneswerkzeuge zur Witterung der ♀; sie sind oft durch stärkere Muskulatur und bessere Lokomotionsorgane zu erfolgreicher Jagd auf die ♀ ausgerüstet, sie sind mit Greiforganen (die bisweilen aus Gliedmaßen von ganz anderer Funktion entstanden sind) versehen, um die ♀ zu haschen, und mit Klammerorganen, um sie vor und bei der Copulation festzuhalten (Fig. 52, 53), und sie haben bei den Malacostraken Einrichtungen an den vorderen Pleopodien (Fig. 29, 51, 98), um die Penes in der Ueberleitung des Spermas an die ♀ zu unterstützen oder zu ersetzen. Nicht weniger verbreitet sind die Organe der Brutpflege bei den ♀ der Crustaceen; nur wenige (meist pelagisch lebende) Arten, die die Eier einfach fallen lassen, entbehren ihrer. Die einfachsten sind die schon erwähnten Drüsen zur Herstellung von Eihüllen und Eikitt; die ♀ der mit Schale oder Mantel versehenen Arten bergen ihre Brut in dem Raum (Fig. 84, 90 mt), den diese Organe umschließen (Cladoceren, Cirripedien usw.), und bei

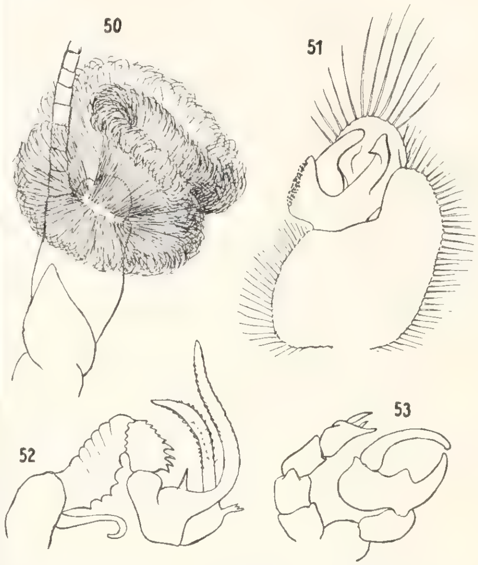


Fig. 50 bis 53. Sekundäre Genitalorgane der Männchen. 50) Antennula mit Aesthetaskenbüschel von Arachnomysis. — 51) Endopodit des 1. Pleopods von Squilla. — 52) Hintere Antenne eines Branchipodiden. — 53) 6. Thoracopod eines Pontelliden.

den ♀ der Isopoden, Amphipoden und Schizopoden wird ein ähnlicher Brutraum dadurch hergestellt, daß von den Coxalia der Thoracopodien beiderseits muldenförmige Lamellen (Oostegite, Fig. 94, 100, oo) hervorwachsen, sich übereinander schieben und so den Boden des Brutraums bilden, dessen Decke die Ventralwand des Thorax ist. Zu diesen sekundären Geschlechtsmerkmalen kommen nun noch andere, deren biologische Bedeutung oft rätselhaft ist, die aber wie jene sehr verbreitet und in den einzelnen Krebsgruppen sehr verschieden ausgebildet sind, am stärksten bei den sessilen und parasitischen Arten, wo sie zu einem hochgradigen Sexual-Dimorphismus führen. Bei diesen Arten (Fig. 55, 56) sind die ♀, deren Beweglichkeit sehr beschränkt oder aufgehoben ist und die daher die aufgenommene Nahrung auf die Produktion großer Eimassen und das dadurch geforderte Leibeswachstum verwenden können, groß, und wie ihre Lebensweise weicht auch ihre Gestalt oft weit von der ihrer freien Verwandten ab; die ♂ dagegen sind klein,

schon vorzeitig, d. h. auf einem Larvenstadium geschlechtsreif geworden; es sind die sogenannten Zwergmännchen, die in ihren Lebensfunktionen reduziert, zuweilen nur noch auf die Produktion von Sperma beschränkt, an den ♀ hangen. Obwohl dieser extreme Sexual-Dimorphismus sich auch in der durchaus getrennt - geschlechtlichen Ordnung der Copepoden in typischer Ausbildung findet, ist doch die Erscheinung von Zwergmännchen in unverkennbarer Weise mit einer anderen, bei Crustaceen seltenen Erscheinung, dem Hermaphroditismus, verknüpft. Denn wir finden Zwitter (abgesehen von unvollkommenem Hermaphroditismus bei einigen Decapoden und Amphipoden und von vereinzelten Vorkommnissen bei anderen sonst diöci-

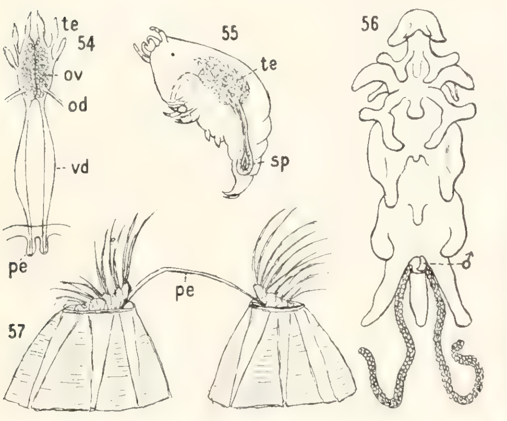


Fig. 54. Genitalorgane von Cymothoa. pe Penis, od Oviduct, ov Ovar, te Hoden.
Fig. 55. Zwergmännchen von Chondracanthus. sp Spermatophore, te Hoden.
Fig. 56. Weibchen von Chondracanthus mit dem Zwergmännchen (♂) an der Vulva.
Fig. 57. Zwei Balanus in Copula. pe Penis.

schen Arten) gerade unter sessilen und parasitischen Arten, und zwar typische Zwitter mit gleichzeitig funktionierenden weiblichen und männlichen Organen unter den Cirripedien, und proterandrische Hermaphroditen unter den Isopoden (Cymothoiden, Fig. 54, Epicariden); bei jenen geschieht die Begattung kreuzweise (Fg. 57) oder findet Selbstbefruchtung statt, bei diesen begatten die jungen männlichen Tiere die alten schon zu ♀ gewordenen Tiere und erhalten dann unter günstigen Bedingungen selber innere und äußere weibliche Organe, während ihre männlichen atrophieren. Die Cirripedien -Arten sind aber nicht alle reine Zwitter (wie die meisten Thoracica und Rhizocephala); es gibt auch Arten, die aus Zwittern und Zwergmännchen zusammengesetzt sind (einige Scalpellum, Dendrogaster), und außerdem diöcische Arten, die wie manche parasitische Copepoden reine ♀ und Zwergmännchen enthalten (andere Scalpellum, Abdominalia); ja, es kommen unter den Rhizocephalen vielleicht auch Arten mit nur reinen ♀ vor, die sich also parthenogenetisch vermehren. Parthenogenese ist unter den Entomostraken keineswegs selten: sie kommt bei allen Phyllopoden und Cladoceren vor, und unter den Ostracoden gibt es neben Arten mit ausschließlich geschlechtlicher Fortpflanzung (Gamogenese) andere mit Parthenogenese, die von lokaler oder temporärer Gamogenese unterbrochen wird, und noch andere mit permanenter Parthenogenese. Die Fortpflanzung der Cladoceren verläuft in Cyklen, die aus einer zweigeschlechtlichen Generation und einer nach der Species verschiedenen Zahl von parthenogenetischen Generationen bestehen; die Cyklen stehen in Zusammenhang mit der Jahreszeit und anderen klimatischen Faktoren; es gibt Arten mit 1, 2 oder mehreren jährlichen Cyklen; die unbefruchteten Eier (Subitaneier) entwickeln sich im Brutraum, die befruchteten (Dauereier) außerhalb des Muttertiers in den sogenannten Ephippien, d. h. chitinigen, von der Schale des ♀ aus gebildeten Eikapseln. — Wo Parthenogenese besteht, ist auch die Hauptbedingung für das Entstehen von Pädogenese gegeben; in der Tat entwickelt sich bei marinen Cladoceren in den noch im Brutraum der Mutter befindlichen Embryonen bereits ein Brutraum mit Embryonen des Blastulastadiums.

3. Ontogenie (Entwickelungsgeschichte). Die Eier nicht weniger Entomostraken furchen sich total und meist auch äqual; bei den übrigen Krebsen aber sind höchstens die ersten Furchungen total; in die große zentrale Dottermasse dringen die späteren Furchungen nicht ein (doch klüftet sie sich bisweilen in die sog. Dotterpyramiden), und die Zellteilungen verlaufen dann superfiziell, was sie bei vielen Crustaceen von Anfang an tun; das Blastoderm bildet sich in den meisten Fällen allseitig, beginnt aber oft mit der Entstehung einer Keimscheibe an der ventralen Eifläche. Das fertige Blastoderm scheidet eine Cuticula ab: die 1. embryonale Häutung. Das Entoderm entsteht in der Nähe des künftigen Afters meist durch Immigration, selten durch Invagination; die Verlagerung des Nährdotters in den Darmsack vollzieht sich, indem entweder die Entodermzellen sich voneinander lösen, den Dotter durchwandern und an seiner Oberfläche sich zum Mitteldarmepithel wieder zusammenschließen, oder (Arthrostraken, Mysis) indem sie von ihrer Ursprungstelle aus den Dotter umwachsen (einzelne Entodermzellen beteiligen

sich an der Darmbildung nicht, sondern funktionieren als Vitellophagen); selten gelangt der Dotter dadurch in das Lumen des invaginierten Entodermsackes, daß er durch dessen Wand hindurchfiltriert, wobei dann die Zellen in Zusammenhang bleiben. Das Mesoderm entsteht selten aus 2 entodermalen Urzellen, meist vielzellig, und wächst regellos; bei Arthrostraken und Schizopoden jedoch zeigt die Region hinter dem Munde teloblastische Vermehrung der zu Streifen geordneten Zellen. Die Leibeshöhle entsteht als Pseudocöl; ihre Spalträume erfüllt Blut.

Je nach der Entwickelungsstufe, auf der die Jungen das Ei verlassen, ist die Ontogenese mehr oder minder direkt oder ist sie eine Metamorphose, die in einer kürzeren oder längeren Reihe von freischwimmenden Larvenstadien abläuft; die längste Reihe haben Arten, bei denen sich beträchtliche Größe und hochdifferenzierter Bau der adulten Tiere mit frühzeitigem Ausschlüpfen der Larven verbindet. Die primitivste Larvenform, in der die Krebse das Ei verlassen, hat einen (meistens) ellipsoidischen, nicht segmentierten Leib, 3 Paar beborsteter Gliedmaßen (einästige Antennulen, zweiästige, mit Kauhaken versehene Antennen und Mandibelbeine) und ein unpaariges Auge; es ist die für die Crustaceen so charakteristische Naupliuslarve (Fig. 58 bis 61, 76). Wir finden sie bei Copepoden, Cirripedien, manchen Ostracoden und sehr selten auch bei Malacostraken (Euphausia, Peneus); in wenig weiter vorgeschrittener Gestalt, als Metanauplius (Fig. 62), schlüpfen die Phyllopoden und Sergestiden aus; andere Decapoden und die Stomatopoden erscheinen in noch vorgerückteren Larvenformen, unter denen die Zoea (Fig. 67, 68) die häufigste ist, und die Jungen der Cladoceren, Branchiuren, Leptostraken, Schizopoden, Anomostraken, Sympoden, Arthrostraken gleichen in allen wesentlichen Punkten den Adulten. Es kommt vor, daß die larvale Entwickelung bei nahe verwandten Arten auf verschiedenen Stufen beginnt (Stomatopoden, Alpheiden usw.), ja, von dem euryhalinen Palaemonetes varians schlüpfen die Jungen der nördlichen, in salzreicherem Wasser lebenden Individuen auf einer früheren Stufe aus, als die der südlichen, in fast süßem Wasser lebenden. — Die embryonalen Stadien der Arten mit direkter Ontogenese oder kürzerer Metamorphose entsprechen bis zu einem gewissen Grade den freien Larvenstadien der Arten mit längerer Metamorphose, so daß man z. B. von embryonalen Naupliusstadien (Fig. 60) sprechen kann.

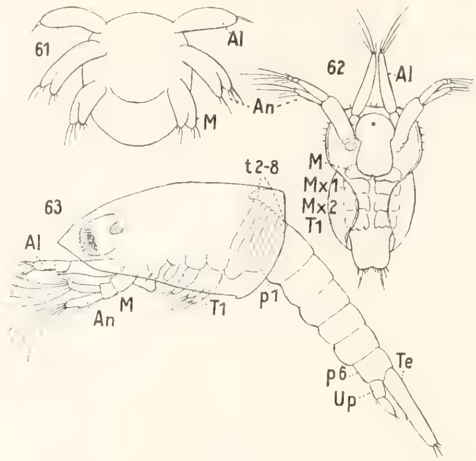


Fig. 61 bis 63. Entwickelungsstadien von Euphausia. 61) Nauplius. — 62) Metanauplius. — 63) Calyptopis-Stadium. Al Antennula, An Antenne, M Mandibel, Mx1, 2 1., 2. Maxille, p Pleonsegmente, T Thoracopodien, t Thoraxsegmente, Te Telson, Up Uropod.

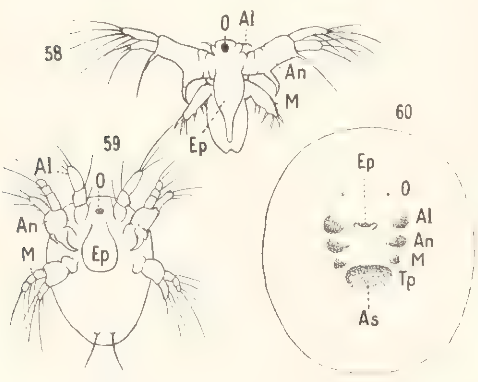


Fig. 58 bis 60. Nauplien. 58) von Limnadia. — 59) eines Copepoden. — 60) Embryonales Naupliusstadium vom Flußkrebs. Al Antennula, An Antenne, As Anus, Ep Epistom, M Mandibel, Tp Thoracopleon.

Die Entwickelung der Körperform verläuft nun am Embryo in mancher Hinsicht anders als bei frei beweglichen Larven, besonders insofern als die Segmentation nicht so deutlich ist und der Leib des Embryos durch die Enge des Raums gezwungen ist sich zu krümmen, meistens indem der Hinterleib sich ventrad gegen den Vorderleib legt; nicht selten aber auch (Isopoden, Cumaceen, Fig. 64, Schizopoden, Leptostraken) krümmt sich der Embryo dorsad um den ihm aufliegenden Nährdotter herum und nimmt erst später die ihm zukommende gerade oder leicht ventrad gebogene Haltung an. Als embryonale Erscheinung sei hier auch die bei Arthrostraken, Sympoden,

Schizopoden und Decapoden vorkommende, als Dorsalorgan bezeichnete paarige oder unpaarige Verdickung des dorsalen Blastoderms erwähnt. Im allgemeinen entwickelt sich die Körperform bei Embryonen und Larven auf folgende Weise. Die zwischen

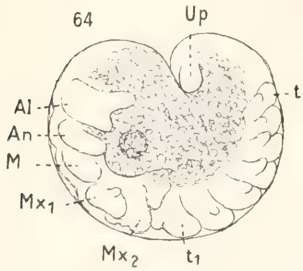


Fig. 64. Embryo von Diastylis, lateral. Buchstaben wie in Fig. 61 bis 63.

Kopf und Endstück des Rumpfes befindlichen Segmente entstehen in der Reihenfolge von vorne nach hinten, indem sie sich vom Vorderteil des jedesmaligen Endstückes abschnüren; es können sich aber auch mehrere Segmente zugleich abschnüren, und bereits abgeschnürte Segmente können später wieder miteinander verschmelzen; auch kann die dieser sekundären Verschmelzung vorangehende Abschnürung cänogenetisch unterdrückt werden. Das nach Beendigung der Rumpfsegmentierung übrigbleibende Endstück ist das Analsegment. Die Gliedmaßen werden im ganzen zugleich mit ihren Segmenten angelegt oder wenig später; doch ist Störung der Abfolge durch verspätete Entwickelung mancher Gliedmaßen nicht selten, und es ist sogar ein Hauptmerkmal des Larventypus der Zoea, daß die hinteren Thoracopoden erst lange nach den Pleopoden hervorsprossen. Gehirn und Bauchstrang erscheinen übereinstimmend als ein Paar von Längswülsten zwischen den Anlagen der Gliedmaßen; die Wülste sind (nicht immer von Anfang an) durch eine Rinne getrennt und in jedem Metamer zu einem Knoten (Ganglion) angeschwollen. Die zusammengesetzten Augen entwickeln sich aus Wucherungen der Hypodermis, deren äußere Schicht Cornea und Kristallkegel, deren innere Schicht die mit den Ganglia optica verbundenen nervösen Endorgane liefert; ob eine bei Decapoden auftretende Einfaltung zur Bildung der Augen beiträgt, ist strittig. Das Naupliusauge geht aus einer paarigen Anlage hervor. Die Vereinigung der beiden ectodermalen Stücke des Darms, Stomodäums und Proctodäums, mit dem Mesodäum vollzieht sich um so eher, je eher die Larve ausschlüpft. Das Herz entsteht durch Verwachsung der Längsränder von ein Paar halbrinnenförmigen Zell- (Cardioblast)-reihen, oder (Decapoden) indem Mesodermzellen sich zu einer Platte vereinigen, deren Ränder sich zunächst ans Ectoderm legen und dann dorsad zu einem Rohr zusammenschließen; sein Lumen ist als der Rest der primären Furchungshöhle aufzufassen. Die am spätesten zur Ausbildung kommenden Organe sind die sekundären Genitalorgane.

Unter den Crustaceen mit ausgedehnter Metamorphose gibt es solche, deren jüngste Larve ganz allmählich in die adulte Form übergeht, bei denen der mit jeder Häutung verbundene Fortschritt in der ganzen Larvenreihe ungefähr gleichviel beträgt (Phyllopoden, Dichelopoden; Fig. 61 bis 63) und andere, deren Metamorphose an ein oder zwei Punkten einen Sprung macht, bei denen sich nach gewissen Häutungen eine plötzliche Aenderung in Habitus und Merkmalen der Larve mehr oder minder scharf ausprägt (Copepoden, Cirripedien, Decapoden, Stomatopoden). Ein derartiger Sprung ist meist mit einem Wechsel der Lebensweise verbunden, also mit dem Uebergang von pelagischem zu litoralem Aufenthalt oder von freiem zu sessilem oder parasitischem Leben, kann aber auch wie bei Copepoden ohne diesen Wechsel auftreten. Durch solche starke Differenzen zwischen zwei aufeinander folgenden Larvenstadien (die man wohl auf einen cänogenetischen Ausfall von Stadien zurückführen darf) wird die Metamorphose in Phasen abgeteilt, die durch einen bestimmten Larventypus charakterisiert sind; die Namen der Typen leiten sich meistens von den Genusnamen her, mit denen ältere Autoren die von ihnen für adulte Tiere gehaltenen Larven benannten; auch die allmählich ineinander übergehenden Typen der Dichelopoden-Metamorphose haben solche Namen erhalten. So folgt auf die Nauplius- (Fig. 59, 61) und Metanauplius- (Fig. 62) -Phase bei Copepoden die Copepodid-, bei Dichelopoden die Calyptopis- (Fig. 63), Furcilia- und Cyrtopia-, bei Peneiden die Protozoea- (Fig. 65), Zoea-, Mysis- (oder Schizopoden-, Fig. 66) und Garneel-Phase. Die Sergestiden beginnen die letztgenannte Reihe von larvalen (bei ihnen zum Teil anders: Elaphocaris, Acanthosoma, Mastigopus benannten) Phasen erst mit dem Metanauplius oder der Protozoea, andere Decapoden mit der Zoea (Eucyphiden usw.) oder Metazoea (Hummer; auch die Loricaten, bei denen diese Stadien wegen ihres flachen Leibes Phyllosoma heißen) und manche (Potamobius, Palaemonetes, Süßwasserkrabben) noch später. Die anomuren und brachyuren Decapoden gehen von der Zoea (Fig. 67, 68) durch die Metazoea und Megalopa (Fig. 69) in die adulte Form über; zoea-artig sind auch die den litoralen Jugendstadien der Stomatopoden vorhergehenden Larvenstadien, die in zwei verschiedenen Formen, als Anti-

zoea (Fig. 70) und Pseudozoea, das Ei verlassen und je nach Genus und Entwickelungsstufe mit verschiedenen Namen (Alima, Erichthus usw.) belegt wurden. — Es scheint ja es kommt vor, daß Organe abgeworfen werden und von Neuem wieder hervorsprossen, wie der Mandibeltaster der Peneiden. Dieser trotz alledem fortschreitenden

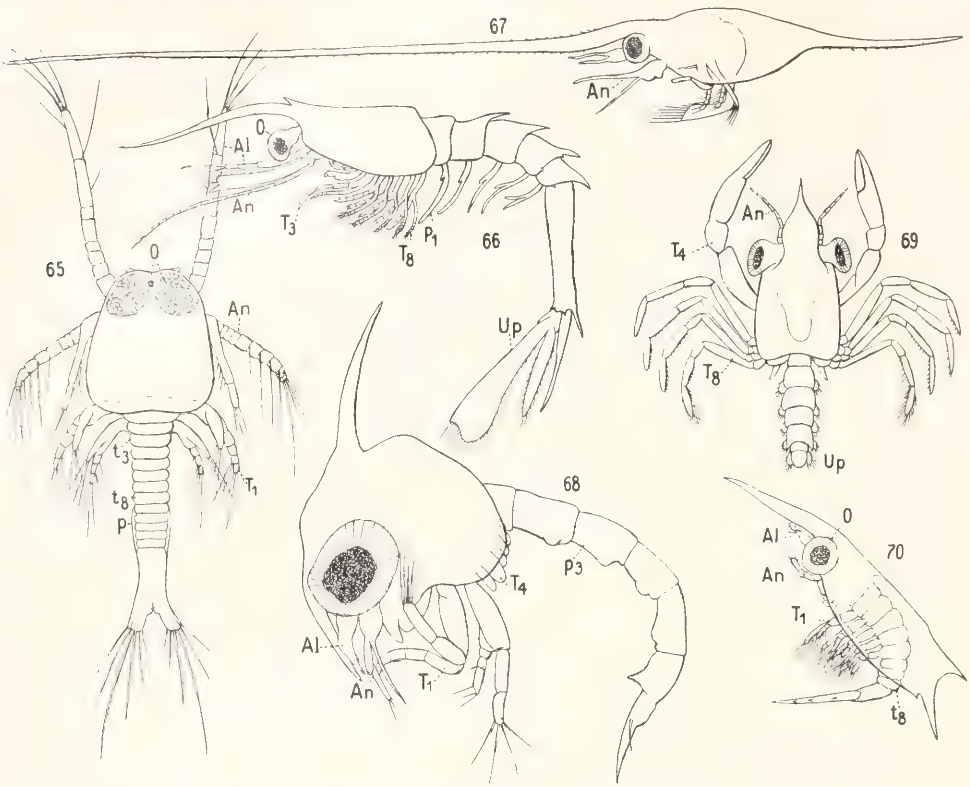


Fig. 65 bis 70. Larven von Thoracostraken. 65) Protozoea eines Peneiden. — 66) Mysisstadium eines Peneiden. — 67) Zoea von Porcellana. — 68) Zoea von Maja. — 69) Megalopa von Portunus. — 70) Antizoea von Lysiosquilla. Al Antennula, An Antenne, O Augen, p Pleonsegment, P Pleopod, t Thoraxsegment, T Thoracopod, Up Uropod.

mitunter vorzukommen, daß pelagische Larven, die die geeigneten Bedingungen zur Metamorphose in die kriechenden Stadien nicht finden, über das normale Maß hinaus wachsen und zu sogenannten Riesenlarven werden.

Die Ontogenese der bisher genannten Arten ist eine fortschreitende, insofern alle einmal angelegten Organe auch weiter wachsen und sich differenzieren, bis das Ziel der Ontogenese im Geschlechtstier erreicht ist. Zwar gibt es von diesem fortschreitenden Gang einige Abweichungen: die Antennendrüse kann, nachdem sie bereits funktionierte, sich zurückbilden, es werden embryonale Organe, wie das Dorsalorgan, und larvale, wie die Schildstacheln der Zoea, oder palingenetische Larvenorgane, wie die Exopodite mancher später zu Stabbeinen werdenden Gliedmaßen, angelegt, die wegfallen, sobald der Organismus sie nicht mehr braucht; Ontogenese gegenüber ist die Ontogenese der sessilen und parasitischen Arten rückschreitend, weil der größere Teil der bei den Jungen vorhandenen Organe und Funktionen bei ihnen sich rückbildet zugunsten einer einseitigen Ausbildung der Anheftungs-, Ernährungs- und Fortpflanzungsorgane. Einige auffällige Typen dieser Ontogenie seien hier besprochen. Unter den parasitischen Copepoden, bei denen öfters sowohl die Nauplius- wie die Copepodidphase abgekürzt ist, sind besonders die Lernäiden und Monstrilliden bemerkenswert. Nach der 1. Periode freien Lebens, während der sie als Metanauplien (Fig. 71) und Copepodide (des 1. Stadiums: Fig. 72) umherschwärmen, heften sich die jungen Lernäiden an die Kiemen von Plattfischen (mit Hilfe eines auch bei anderen Copepoden vorkommenden Stirnbandes, Fig. 73 sb) und entwickeln sich während der folgenden 1. parasitischen Lebens-

periode (in der sie unter transitorischer Rückbildung der Lokomotionsorgane eine Art von Puppenstadium durchmachen: Fig. 73)

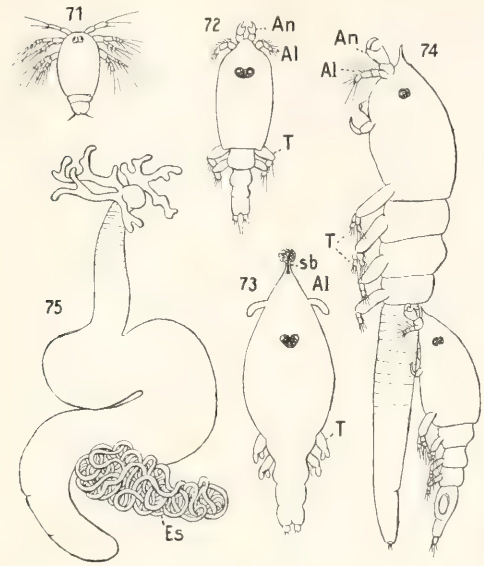


Fig. 71 bis 75. Entwickelung von Lernaea. 71) Metanauplius. — 72) Schwimmendes Copepodidstadium. — 73) Angeheftetes Puppenstadium. — 74) Schwimmendes Begattungsstadium. — 75) Definitives parasitisches Stadium des Weibchens. Al Antennula, An Antenne, Es Eischnüre, sb Stirnband, T Thoracopodien.

zu Geschlechtstieren, die den Wirt verlassen und in die 2. Periode freien Lebens eintreten; während dieser findet die Begattung statt (Fig. 74), nach der das ♂ zugrunde geht und das ♀ sich an die Kiemen eines anderen neuen Wirtes (Gadide) heftet, um während der nun folgenden 2. parasitischen Lebensperiode (Fig. 75) Eier zu produzieren. Auch bei den Monstrilliden wechseln freie und parasitische Perioden ab. Die freien Nauplien bohren sich in Anneliden ein, machen dabei eine Histolyse durch und gelangen in das Bauchgefäß des Wirtes; hierin entwickeln sie sich, durch besondere tentakelartige Anhänge aus dem Blut des Wirtes Nahrung saugend, zu Geschlechtstieren, die die Haut des Wirtes sprengen und während des nun folgenden, wieder freien, kurzen Lebensabschnittes sich fortpflanzen; diese Geschlechtstiere haben weder Mundteile noch Verdauungsorgane. — In dem 1. Lebensabschnitt der Cirripedien, während dessen die Larven frei umherschwimmen, sind 2 Phasen zu unterscheiden: die Nauplius- und die Cyprisphase (Fig. 76, 77). Die Nauplien zeigen alle wesentlichen Merkmale dieses Larventypus, zeichnen sich aber meistens durch einen Rückenschild aus, der vorn beiderseits in ein Stirnhorn ausgeht. Wenn der letzte Metanauplius seine Cuticula, unter der man die bevorstehende Verwandlung sich vorbereiten sieht, abwirft, so ist aus ihm eine Larve geworden, die man wegen ihrer zweiklappigen Schale als Cypris bezeichnet, ohne daß sie sonst mit Ostracoden Aehnlichkeit hätte; sie hat paarige Augen, segmentiertes Pleon und 6 Paar Spaltbeine am Thorax, hat aber die Antennen und Mandibelpalpe verloren und an den Antennulen eine Haftscheibe erhalten, in der eine Zementdrüse mündet. Damit heftet die Cypris sich an einer Unterlage fest und tritt in ein Puppenstadium ein, während dessen sie sich allmählich in die sessile Form umwandelt, indem der angeheftete Kopf sich vergrößert und bei den Pedunculaten zum Stiel, bei den Operculaten zur basalen Platte wird, der Rumpf sich mit einer dorsalen Falte einknickt, unter der Schale sich die Kalkplatten des Gehäuses ablagern usw. Ganz ähnlich verläuft das Larvenleben der Rhizocephalen (Sacculina, Fig. 76 bis 82), bis die Cypris sich mit Hilfe der Antennulen (Al) am Grunde einer beliebigen Borste (Fig. 78b) einer jungen Krabbe festheftet. Dann aber wird der ganze Rumpf (Fig. 78 Tp) abge-

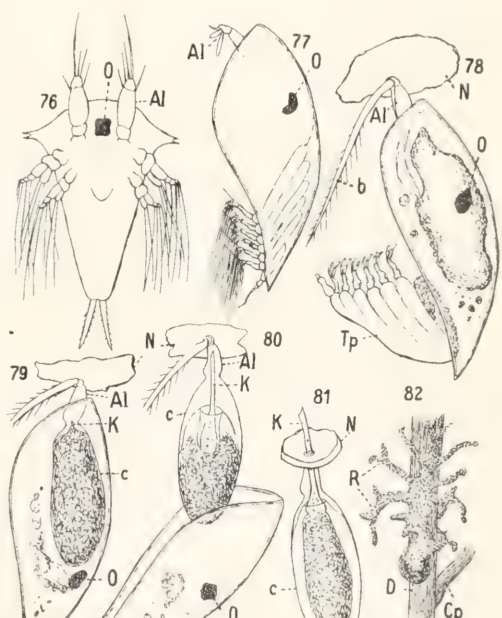


Fig. 76 bis 82. Entwickelung von Sacculina. 76) Nauplius. — 77) Schwimmendes Cyprisstadium. — 78) Die angeheftete Puppe stößt den Rumpf ab. — 79) bis 81) Bildung und Einbohrung des Kentron. — 82) Sacculina interna. Al Antennula, b Borste der Krabbe, c Cuticularsack des kentrogonen Stadiums, D Darm der Krabbe, K Kentron, N Stück vom Integument der Krabbe, R Wurzeln, Tp Rumpf.

worfen, und der Kopf (worin die schon kenntlichen Anlagen der Ovare und außerdem ectodermale und mesodermale Elemente zurückbleiben) verwandelt sich in eine Zellmasse, die um sich einen cuticularen Sack (Fig. 79c) absondert; von dem Sack geht vorn ein Stilett ab (Kentron, Fig 79 bis 81 K, daher das Puppenstadium hier kentrogones Stadium heißt), das sich durch die weiche Haut am Grunde der Krabbenborste einbohrt und durch sein Lumen die Zellmasse in die Krabbe eintreten läßt (Fig. 80, 81). So zur Sacculina interna geworden, wird der Endoparasit vom Blutstrom an den Mitteldarm der Krabbe geführt, legt sich an diesen an und entwickelt eine Menge fein verzweigter Fortsätze (Wurzeln), durch die er Nahrung aufnimmt (Fig. 82); er rückt caudad bis in den Anfang des Pleons und macht hier durch seinen Druck die Ventralwand des Pleons nekrotisch, so daß bei der nächsten Häutung in der Cuticula ein Loch zurückbleibt, durch das der Parasit nach außen durchbricht; die Wurzeln bleiben im Wirt und ernähren den nun zur Sacculina externa gewordenen Parasiten weiter. — Histolytische Vorgänge wie bei den Monstrilliden und Rhizocephalen finden auch bei parasitischen Isopoden statt während der Verwandlung der larvalen ♂ in die parasitischen ♀.

4. Systematik und Phylogenie. Die rezenten Species der Crustaceen werden auf folgende 16 Ordnungen verteilt: 1. Phyllopoda, 2. Cladocera, 3. Ostracoda, 4. Cirripedia, 5. Branchiura, 6. Copepoda, 7. Leptostraca, 8. Anisopoda, 9. Isopoda, 10. Amphipoda, 11. Anomostraca, 12. Sympoda, 13. Schizopoda, 14. Dichelopoda, 15. Decapoda, 16. Stomatopoda. Da diese Ordnungen nicht gleichwertige systematische Abteilungen sind, hat man ihnen verschiedene Rangstufen angewiesen und einzelne zu höheren Gruppen zusammengefaßt, ohne indessen zu einer übereinstimmenden architektonischen Gliederung der Klasse zu gelangen. So werden seit Latreille die ersten 6 Ordnungen als Entomostraca, die letzten 10 als Malacostraca bezeichnet, obwohl die Entomostraca eine noch weniger einheitliche Gruppe bilden als die (immerhin in der Zahl der Rumpfsegmente und anderen Merkmalen übereinstimmenden) Malacostraca, und die Leptostraca besser als besondere Gruppe zwischen jene beiden zu stellen sind. Ferner werden unter den Malacostraca die Ordnungen 8—10 als Arthrostraca (Ringelkrebse) von den Ordnungen 12—16, den Thoracostraca (Schalenkrebse), unterschieden, und jene Gruppe wird seit Leach auch als Edriophthalma (Augen direkt am Kopfe sitzend), diese als Podophthalma (Augen meist auf beweglichen Stielen) bezeichnet, nach einem Merkmal, das keineswegs durchgeht und den gleichen Unterschied auch innerhalb der Phyllopoden und Anomostraken zeigt. Die Selbständigkeit der beiden Ordnungen 13 und 14, früher als Schizopoden (Spaltfüßer) vereinigt, ist noch nicht allgemein anerkannt. Eine neuere Klassifikation teilt die Malacostraca (unter Ausschluß der Leptostraca=Phyllocarida) in Syncarida (Ordnung 11), Peracarida (Ordnungen 8, 9, 10, 12, 13), Eucarida (Ordnungen 14, 15) und Hoplocarida (Ordnung 16). Unter den Entomostraca sind die Ordnungen 4 bis 6 näher miteinander verwandt, und die ebenfalls verwandten Ordnungen 1 und 2 werden meist als Ordnung Branchiopoda (Kiemenfüßer) zusammengefaßt. — Es folgen kurze Diagnosen für die Ordnungen und Unterordnungen nach Merkmalen der äußeren Gestalt.

1. Ordnung Phyllopoda (Blattfüßer, Fig. 83 bis 85). Rumpf aus zahlreichen (11 bis 39 beintragenden und 6 bis 14 beinlosen) Segmenten bestehend. Antennulen (Al) klein, kaum gegliedert. Mundgliedmaßen klein und einfach, aber vollzählig. Rumpfbeine (t) blattförmig, lappig (Fig. 6), 10 bis mehr als 60 Paare, mit respiratorischen Epipoditanhängen. — 1. Unterordnung Anostraca (Fig. 83). Keine Schale, noch Schild. Genitalorgane münden in einem Segment (gs), das meist aus dem 12. und 13. Rumpfmetamer verschmolzen ist. Augen (O) gestielt. Furca (Fu) blattförmig. Antennen (An) des ♀ klein, des ♂ Greifapparat (Fig. 52). Familie Branchipodidae (Branchipus; in Salzlachen: Artemia). — 2. Unterordnung Notostraca (Fig. 85). Mit flachem Rückenschild. Hintere Rumpfsegmente mit je mehreren Beinpaaren. Genitalorgane münden in der Basis des 11. Beinpaares. Augen sitzend. Furca (Fu) fadenförmig. Antennen (Al) rückgebildet. Familie Apodidae (Apus, Lepidurus). — 3. Unterordnung Conchostraca (Fig. 84). Mit zweiklappiger Schale, worin der Brutraum (mt). Genitalorgane münden in der Basis des 11. Beinpaares. Augen (O) sitzend. Furca (Fu) hakig (Fig. 3). Antenne (An) ein zweiästiges Ruderorgan. Familie Estheriidae (Estheria, Limnadia, Limnetis).

2. Ordnung Cladocera (Wasserflöhe, Fig. 90). Rumpf in wenige Segmente und oft undeutlich gegliedert, meist mit zweiklappiger Schale, die den Kopf freiläßt und einen Brutraum (mt) bildet. Analsegment mit dorsalem Tastborstenhöcker (tb). Furca (Fu) klauenförmig. Antennulen (Al) klein. Antennen (An) fast immer zweiästige Ruder. Mandibel und 1. Maxille klein, 2. Maxille fehlt. Rumpfbeine (t) bisweilen mit Kiemensäckchen; die hinteren Paare manchmal verkümmert. — 1. Unterordnung Ctenopoda. Mit 6 lamellösen Rumpfbeinpaaren. Familie Sididae (Sida, Holopedium). — 2. Unterordnung Anomopoda. Mit 5 bis 6 Rumpfbeinpaaren, von denen die vorderen maxil-

lipedenartig gebaut sind. Familie Daphniidae (Daphnia, Moina), Bosminidae, Chydoridae. — 3. Unterordnung Onychopoda. Mit 4 stabförmigen Rumpfbeinpaaren. Familie Polyphemidae (Polyphemus, Bythotrephes, Evadne, Podon). — 4. Unterordnung Haplopoda. Mit 6 stabförmigen Rumpfbeinpaaren. Familie Leptodoridae.

3. Ordnung Ostracoda (Muschelkrebse, Fig. 89). Körper nicht segmentiert, von einer zweiklappigen, bisweilen mit dorsalem Schloß und elastischem Ligament versehenen, oft choecia). — 2. Unterordnung Podocopa. Schale ohne Rostralincisur. Furca stabförmig oder rudimentär. Exopodit der Antenne meist rudimentär. Familien Cyprididae (meist in Süßwasser; Cypris, Candona, Notodromas), Cytheridae (meist marin: Cythere, Paradoxostoma).

4. Ordnung Cirripedia (Rankenfüßer, Fig. 57, 88). Körper von einem verkalkten oder häutigen Gehäuse oder Mantel (d) umschlossen, mit dem Kopfende an eine Unterlage befestigt, meist undeutlich oder gar nicht segmentiert.

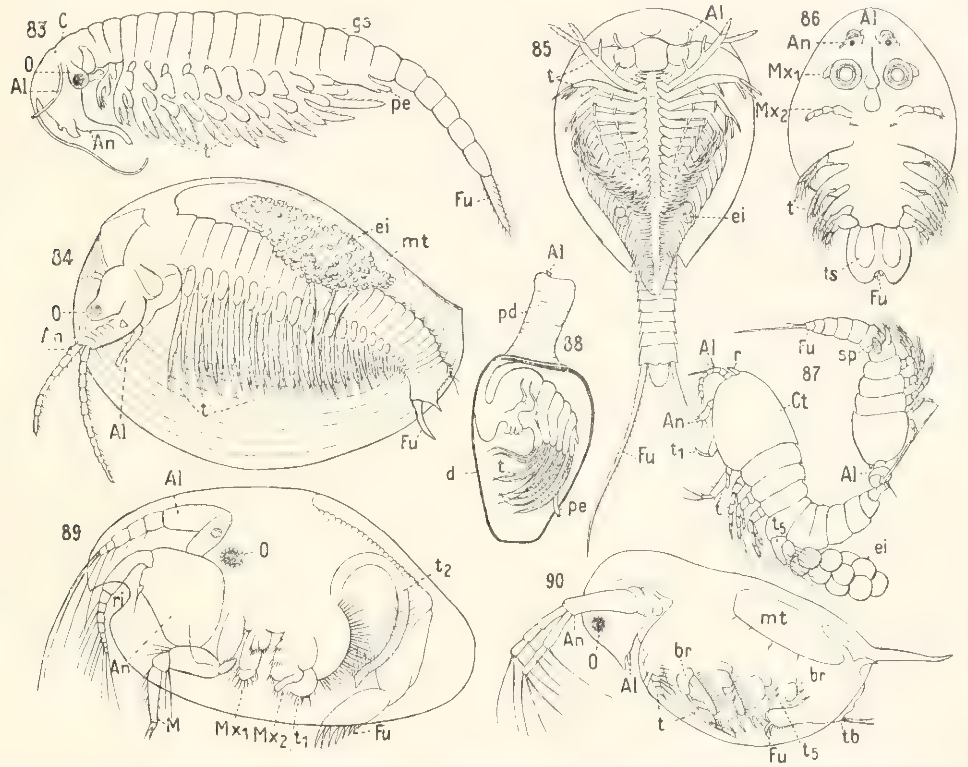


Fig. 83 bis 90. Entomostraken-Typen. 83) Branchipus ♂, lateral. — 84) Limnadia ♀, lateral; die linke Schalenhälfte ist entfernt. — 85) Lepidurus ♀, ventral. — 86) Argulus ♂, ventral. — 87) Harpacticiden-Pärchen im Beginn der Copulation. — 88) Lepas, lateral; das Gehäuse ist nur durch den Umriß angedeutet. — 89) Cypridina ♀, lateral. — 90) Daphnia ♀ juv., lateral. — Al Antennula, An Antenne, br Kieme, C Kopf, Ct Cephalothorax, d Schale, ei Eier, Fu Furca, gs Genitalsegment, M Mandibel, mt Brutraum, Mx1, 2 1. 2. Maxille, O Auge, pd Stiel, pe Penis, r Rostrum, ri Rostralincisur, sp Spermatophore, t Rumpfbeine, tb Tastborstenhöcker, ts Hoden.

skulpturierten Schale vollständig eingeschlossen. Antennulen (Al) bis 8gliederig. Mandibelpalp bis 4gliederig (M), zuweilen mit Exopodit. 1. Maxille (Mx1) bis 4gliederig, oft mit Atemplatte. 2. Maxille (Maxilliped oder 1. Bein, Mx2) von verschiedener Form, oft auch mit Atemplatte. Nur 2 Paar Rumpfbeine (Lokomotions- oder Putzorgane, t1, t2). — 1. Unterordnung Myodocopa. Schale mit Kerbe für das Rostrum (Rostralincisur, ri). Furca (Fu) komprimiert. Antenne (An) zweiästig. Marin. Familien Cypridinidae (Cypridina, Pyrocypris, Gigantocypris agassizi 23 mm lang), Halocyprididae (Halocypris, Conchoecia).

Antennulen (Al) klein oder, wie die Antennen, fehlend. — 1. Unterordnung Thoracica. Das Gehäuse besteht aus verkalkten Platten; auf den Kopf folgen 6 Thoraxsegmente. Mandibeln und 1. Maxillen klein und einfach; 2. Maxillen bilden eine Art Lippe. 6 Paar Rumpfbeine (Cirren, Fig. 17) mit geißelförmigen Spaltästen (t). 1. Tribus Pedunculata; Gehäuse durch einen weichen Stiel (pd) mit der Unterlage verbunden, aus 5 (die dorsale Carina, 2 vordere Scuta, 2 hintere Terga), selten weniger, oft mehr (Rostrum, Lateralia usw.) gegeneinander beweglichen Kalkplatten bestehend. Familie Pollicipedidae (Pollicipes, Scalpellum),

Lepadidae (Entenmuscheln; Lepas, Alepas, Anelasma). 2. Tribus Operculata; Gehäuse direkt an die Unterlage angewachsen, aus einem Ringwall (Testa) fest verbundener Platten (Carina, Rostrum, Lateralia) bestehend, dessen Oeffnung das bewegliche Operculum (aus Terga und Scuta vereinigt) schließt. Familie Balanidae (Meereicheln; Balanus), Verrucidae, Coronulidae. — 2. Unterordnung Abdominalia. Gehäuse nicht verkalkt, carinaler Teil in eine Bohrscheibe (Discus) verwandelt. Vordere Thoraxsegmente artikulierend, hintere verkümmert; 2. und 3. Rumpfbein fehlt, die anderen um- und rückgebildet. Bohren Löcher in Schalen von Mollusken und Cirripedia thoracica, worin sie leben. Familie Cryptophialidae, Alcippidae. — 3. Unterordnung Apoda. Scharf segmentiert, ohne Mantel, madenförmig. Saugende Mundteile; Rumpfbeine fehlen. Einziges Genus Proteolepas, parasitisch in Alepas. — 4. Unterordnung Ascothoracica. Mantel weich, zweiflügelig, öfters gelappt; Segmentation sehr verschieden ausgeprägt. Mandibeln und Maxillen nicht immer vorhanden. 6 Rumpfbeine, die bis zum Ausfall verkümmern können. Leben an Anthozoen und Echinodermen. Familie Lauridae (Laura, Dendrogaster, Synagoge). — 5. Unterordnung Rhizocephala (Wurzelkrebse). Körper nicht segmentiert, ohne Gliedmaßen, von einem weichen Mantel umhüllt und mit einem kurzen Stiel in das Pleon von Decapoden eingebohrt; im Innern des Wirtes löst sich der Stiel in feine Zweige (Wurzeln) auf, die dessen Organe umspinnen und aus ihm Nahrung durch Osmose aufnehmen; zwischen Körper und Mantel entwickelt sich die Brut; der Mantel hängt mit dem Körper durch das vom Stiel nach zwei Seiten abgehende Mesenterium zusammen und öffnet sich durch die Kloake nach außen. Familie Peltogastridae (Peltogaster, Sacculina).

5. Ordnung Branchiura (Kiemenschwänze, Fig. 86). Kopf mit dem 1. Thoraxsegment verschmolzen und von einem Schilde bedeckt; darauf folgen drei Thoraxsegmente und das Analsegment (Schwanzflosse) mit den beiden kleinen Furcalplatten (Fu). Antennulen (Al) klein oder fehlend, Antennen (An) klein, einästig. Mandibelladen sichelförmig, im Saugrüssel liegend; 1. Maxille (Mx1) öfters mit Saugnapf, 2. Maxille (Mx2) mit Klammerhaken. 4 Paar Rumpfbeine (t) mit zylindrischen Spaltästen. Fischparasiten. Familie Argulidae (Argulus, Dolops).

6. Ordnung Copepoda (Ruderfüßer, Fig. 87). Rumpf der schwimmfähigen Arten in Vorder- und Hinterrumpf abgeteilt, scharf in Segmente (bis zu 11) gegliedert. Kopf wenigstens mit dem 1. Thoraxsegmente verschmolzen (Ct). Kein Schild noch Schale. Furca (Fu) blatt- oder stabförmig (Fig. 1). Antennulen (Al) bis 25gliederig. Antennen, Mandibeln (Fig. 11) und vordere Maxillen (Fig. 13) zweiästige Ruderorgane oder (besonders durch Verlust des Exopodites) vereinfacht; hintere Maxille (äußerer Maxilliped) einästig, Greif- oder Klammerorgan; 1. Rumpfbein (Fig. 18) ist ein einästiger Maxilliped (t 1); dann folgen 4 Paar Ruderspaltbeine (Fig. 7) und ein 5. Beinpaar (t 5) von mannigfaltigem Bau. — 1. Unterordnung Gymnoplea. Hinterrumpf ohne Gliedmaßen. Antennulen des ♂ an einer oder keiner Seite mit Kniegelenk. 6. Rumpfbeinpaar (am letzten Segment des Vorderrumpfes) ein Ruderorgan oder rudimentär bis fehlend, beim ♂ Kopulationsorgan (Fig. 53). Familie Calanidae (marin; Calanus = Cetochilus, Paracalanus, Euchaeta), Centropagidae (Centropages, Temora; in Süßwasser: Diaptomus, Heterocope, Epischura), Pontellidae (marin; Pontella, Anomalocera, Labidocera, Acartia). — 2. Unterordnung Podoplea. Am 1., bisweilen auch am 2. Segment des Hinterrumpfes ein Paar Beinstummel (t 5). Antennulen der ♂ beider- oder keinerseits mit Kniegelenk. 6. Rumpfbein (am 1. Segment des Hinterrumpfes) klein, nie Kopulationsorgan. Familie Cyclopidae (Süßwasser: Cyclops, marin: Oithona), Harpacticidae (Harpacticus, Setella, Peltidium; meist marin). — An die Podoplea schließen sich eine Reihe von Familien an, bei denen der Bau des Körperstammes und der Gliedmaßen in mannigfaltiger Weise und verschiedenem Grade durch parasitische Lebensweise umgestaltet ist: Asterocheridae (Schwimmer, mit oft sehr langem Stechrüssel, auf Echinodermen und Poriferen), Monstrillidae (s. oben S. 757), Ascidicolidae (meist im Kiemenraum und Darm von Ascidien), Corycaeidae (Schwimmer, transitorische Parasiten pelagischer Tiere) und die unten S. 768 genannten auf Krebsen und Fischen parasitierenden Familien (Fig. 75).

7. Ordnung Leptostraca (Fig. 91). Kopf und Thorax in eine zweiklappige Schale eingeschlossen; 8 Thorax-, 8 Pleonsegmente und Furca (Fig. 2). Rostrum (r) beweglich. Augen (O) gestielt. Antennule (Al) mit 4gliederigem Schaft und 2 Geißeln; Nebengeißel lamellös. Antenne (An) ohne Exopodit, mit geißelförmigem Endopodit. Palpus der Mandibel 3gliederig, der der 1. Maxille ein langes Putzbein (Mx1). Die 2. Maxille und die 8 Paar Thoracopodien (t) blattförmig, mit lappigen, der Atmung dienenden Exo- und Epipoditen. 1. bis 4. Pleopod (p) zweiästig (Fig. 20), mit Retinacula am Endopodit; 5. und 6. Pleopod (p6) rudimentär. Familie Nebaliidae (Nebalia, Paranebalia, Nebaliopsis).

8. Ordnung Anisopoda (Scherenasseln, Fig. 94). Cephalothorax (Kopf mit Thoraxsegment 1 und 2, Ct) mit kleinen, die Atemkammer deckenden Epimeren; selten weniger als 6 Pleonsegmente. Augen sessil. Schaft der Antennule (Al) 4gliederig; Nebengeißel kann fehlen, selten auch die Hauptgeißel. Antenne (An) geißelförmig; Exopodit klein oder fehlend. Palpus der Mandibel 3gliederig oder fehlend, der der 1. Maxille ein Putzbein. 2. Maxille 3gliederig oder fehlend. Von den Thoracopodien (t) sind das 1. (Maxilliped; sein Epipodit ragt in die Atemkammer), das 2. (Cheliped), zuweilen auch das 3. (Grabbein) abweichend gebaut; am 2. und 3. Thoracopod bisweilen rudimentäre Exopodite; am 3. bis 5. oder nur am 6. der ♀ Brutplatten (oo). Pleopodien (p) nicht immer vollzählig; Uropodien (u) mit kurzen oder geißelförmigen Aesten. Familie Apseudidae (Apseudes), Tanaidae (Tanais, Leptochelia).

9. Ordnung Isopoda (Asseln, Fig. 96). Cephalothorax (Kopf und 1. Thoraxsegment, Ct) ohne Schild; 2. bis 8. Thoraxsegment (T) meistens

frei; Pleon (P) mit 1 bis 7 Segmenten. Augen (O) sessil. Länge und Gliedzahl der Antennulen (Al) sehr verschieden; Nebengeißel fehlt. Antennen (An) geißelförmig. Mundteile klein und einfach (Fig. 14), Mandibelpalp oft fehlend. Thoracopodien (t) ohne Exopodit; die des 1. Paares sind Maxillipeden, meist mit 4- bis 5-gliederigem Palp, die des 2. bis 8. Paares sind 6- bis 7gliederige Kriech- und Klammerbeine; ♀ meistens mit 4 bis 5 Paar Brutplatten. Pleopodien fast immer vollzählig, das 1. bis 5. gewöhnlich Respirationsorgan. — 1. Unterordnung Flabellifera. Uropodien bilden mit dem Telson einen Schwanzfächer. Pleopodien meist Ruderbeine. Familie Anthuridae, Gnathiidae (mit starken Geschlechtsunterschieden; ♀ und Larven parasitisch), Aegidae und Cymothoidae (Fischparasiten von sehr verschiedener Schwimmfähigkeit), Serolidae, Sphaeromidae, Limnoriidae (Bohrasseln). — 2. Unterordnung Valvifera. Uropodien über die anderen Pleopodien mediad übergeklappt diese zum Teil mit Atemfunktion. Familie Idoteidae, Arcturidae.— 3. Unterordnung Asellota. Vordere Pleopodien in Deckel für die hinteren (Respirationsorgane) umgewandelt; 2. Paar fehlt den ♀. Familie Asellidae (im Süßwasser: Asellus), Munnidae, Munnopsidae. — 4. Unterordnung Oniscoidea (Landasseln). Exopodite der Pleopodien in Deckel für die kiemenartigen Endopodite umgewandelt. Familie Ligiidae, Oniscidae (Porcellio), Trichoniscidae, Armadilliidae (Armadillo, Armadillidium). — 5. Unterordnung Epicarida. Segmentierung der ♀ mehr oder minder rückgebildet, öfters asymmetrisch; Segmente mit Lappen, die wie die (nicht immer vorhandenen) Pleopodien Atemorgane sind; Kopfgliedmaßen verkümmert, Thoracopodien Klammerorgane. ♂ gut segmentiert, klein. Parasitisch an anderen Crustaceen. Familie Bopyridae, Cryptoniscidae, Entoniscidae.

10. Ordnung Amphipoda (Flohkrebse, Fig. 93, 103). Cephalothorax ohne Schild; meistens 6 bis 7 freie Thoraxsegmente (T); Zahl der Pleonsegmente (P) oft weniger als 7. Augen (O) sessil. Schaft der Antennulen (Al) meist 3-gliederig; Nebengeißel meist kürzer als Hauptgeißel, oft fehlend. Antennen (An) geißelförmig. Mundteile klein und einfach (Fig. 16); Mandibelpalp oft fehlend. Von den 8 Thoracopodien (ohne Exopodit) ist das 1. ein Maxilliped (die beiderseitigen Protopodite verwachsen), und das 2. und 3. (Gnathopodien, t2, t3) sind durch Greifhände oder andere Eigentümlichkeiten ausgezeichnet; unter den folgenden (Peräopodien) weicht das 6. bis 8. Paar (t6) in der Haltung von den vorhergehenden ab; mittlere Thoraxsegmente mit 2 bis 6 Paar Kiemenblättern, beim ♀ mit 3 bis 6 Paar Brutlamellen. Pleopod (p) 1 bis 3 mit geißelförmigen, 4 bis 6 (Uropodien) mit ungegliederten Aesten (Fig. 5 Urp). — 1. Unterordnung Gammaroidea. Kopf mit 1. Thoraxsegment verschmolzen; Pleon 7-, selten 5-bis 6gliederig. Thoraxepimere groß, beweglich; daran artikulieren die Thoracopodien. Größtenteils marin. Familie Orchestiidae (Talitrus, Hyale), Gammaridae (im Süßwasser: Gammarus, Niphargus, Pallasea, Bathyonyx usw.), Lysianassidae, Pontoporeiidae, Leucothoidae, Corophiidae, Cheluridae, Dexaminidae (Tritaeta), Dulichiidae. — 2. Unterordnung Hyperioidea. Kopf mit 1. Thoraxsegment verschmolzen, oft geschwollen; Pleon 6gliederig; Thoraxepimere klein bis fehlend. Letztes Thoracopod zuweilen rudimentär. Marin. Familie Hyperiidae, Phronimidae, Platyscelidae. — 3. Unterordnung Laemodipoda. Kopf mit Thoraxsegment 1 und 2 verschmolzen.; Pleon verkümmert, meist unsegmentiert; keine Epimere. Thoracopod 4 bis 6 öfters, und Pleopodien immer rudimentär. Marin. Familie Caprellidae, Cyamidae (Walfischläuse). — Aberrant: Ingolfiella.

11. Ordnung Anomostraca (Anaspidacea, Fig. 95). Rumpf vollzählig segmentiert; ohne Schild. Augen (O) sessil oder gestielt. Antennulen (Al) mit 2 Geißeln. Antenne (An) mit Geißel und meist mit Squama. Mandibelpalp zuweilen zweiästig, mit kleinem Exopodit. Palpus beider Maxillen klein. Thoracopod (t) 1 bis 8 übereinstimmend gebaut; 1. bis 7. Paar zweiästig, mit jederseits 2 Kiemenblättern. Pleopod (p) 1 bis 5 mit geißelförmigem Exopodit; Endopodit klein oder fehlend. Anaspides, Paranaspides, Koonunga, ?Bathynella.

12. Ordnung Sympoda (Cumacea, Fig. 100). Cephalothorax (Ct) mit Schild, dessen Epimere eine Atemkammer decken; nur die letzten 4 bis 5 Thoraxsegmente (T) frei; Pleon (P) gestreckt, 6- bis 7gliederig. Augen sessil. Geißeln der Antennulen kurz; Nebengeißel kann fehlen. Antenne geißelförmig, sexuell sehr verschieden lang. Mundteile klein, Mandibelpalp fehlt; Palp der 1. Maxille in die Kiemenkammer hineinragend. Mittlere Thoracopodienpaare (t) zweiästig, beim ♀ mit Brutplatten (oo); 1. und 2. (z. T. auch 3.) Paar sind Maxillipeden, 1. mit Respirationsapparat. Pleopod 1 bis 5 den ♀ und oft auch den ♂ fehlend. Cuma, Diastylis, Leucon.

13. Ordnung Schizopoda (Mysidacea, Fig. 92). Cephalothorax (Ct) mit weichem Schild; die 5 bis 7 letzten Thoraxsegmente (T) frei; Pleon (P) gestreckt, 7gliederig. Augen (O) gestielt. Antennulen (Al) mit 2 vielgliederigen Geißeln. Antenne (An) mit Geißel und (selten fehlender) Squama. Palp der Mandibel 3-, der 1. Maxille 2gliederig; 2. Maxille lamellös, mit Atemplatte (Fig. 15). Thoracopodien (t) zweiästig, mit meist geißelförmigem Exopodit; 1. Paar ist ein Maxilliped (mit Atemplatte), bisweilen auch das 2. Paar; am 2. bis 8. Paar verästelte Kiemen (fehlen den Mysidae) und beim ♀ Brutplatten (Fig. 19). Pleopod (p) 1 bis 5 mit geißelförmigen Aesten, aber oft verkümmert; Endopodit der Uropodien oft mit Statocyste (Fig. 4). Familie Mysidae (Mysis, Hemimysis, Macropsis, Arachnomysis, Siriella), Lophogastridae (Lophogaster, Gnathophausia), Eucopiidae.

14. Ordnung Dichelopoda (Euphausiacea, Fig. 98). Cephalothorax (Ct) mit Schild, nur das letzte Thoraxsegment frei; Pleon 7gliederig. Augen (O) gestielt. Antennulen, Antennen und Mundteile ähnlich wie in Ordnung 13. Thoracopodien (t) zweiästig; vordere Paare nicht maxillipedenartig, hintere Paare bisweilen verkümmert; 2. bis 8. Paar (zuweilen auch 1.) mit Kiemenbäumchen (br), ohne Brutplatten. Pleopod (p) 1 bis 5 mit ungegliederten Aesten und mit Retinaculum am Endopodit. Euphausia, Nyctiphanes, Nematoscelis, Stylocheiron.

15. Ordnung Decapoda (Zehnfüßer, Fig. 97, 99, 104). Cephalothorax mit hartem Schild, umfaßt Kopf und alle 8 Thoraxsegmente; Pleon meist 7gliederig. Augen (O) gestielt. Antennulen (Al) mit Statocyste im 1. Schaftglied und meistens mit 2 (selten 3 oder 1) Geißeln. Antenne (An) mit Geißel, oft ohne Squama. Palp der Mandibel meist 3gliederig (selten fehlend), der der kleinen 1. Maxille 1- bis 2gliederig; 2. Maxille meist mit 4 Enditlappen und Atemplatte. Thoracopod (t) 1 bis 3 in Maxillipeden umgestaltet, meistens zweiästig; 4. bis 8. Paar Scheren- oder Gehbeine, cola). — 2. Unterordnung Reptantia Macrura. Pleon groß; die Pleopodien dienen nicht zum Schwimmen, das 1. Paar bei den ♀ rudimentär. Familie Eryonidae, Loricata (Palinurus, Scyllarus), Astacidae (Astacus [Hummer], Nephrops; in Süßwasser: Potamobius [Flußkrebs], Cambarus), Thalassinidae (Eiconaxius). — 3. Unterordnung Reptantia Anomura (Fig. 104). Pleon groß, Pleopodien klein, zuweilen umgebildet oder verkümmert. Squama der Antennen meist stachelförmig. Familie Paguridae (Einsiedlerkrebse), Coenobitidae (Coeno-

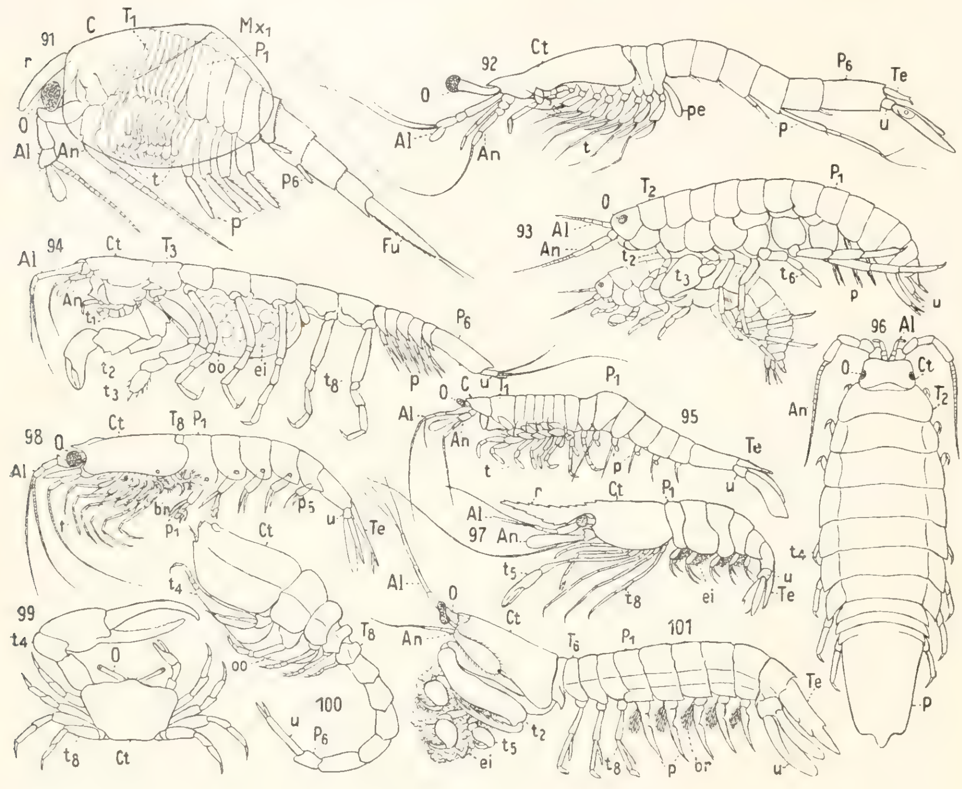


Fig. 91 bis 101. Lepto- und Malacostraken-Typen. 91) Nebalia ♀. — 92) Macropsis ♂. — 93) Hyale-Pärchen in Copula. — 94) Apseudes ♀. — 95) Paranaspides. — 96) Idotea ♂. — 97) Palämon ♀. — 98) Euphausia ♂. — 99) Gelasimus vocans ♂. — 100) Cuma ♀. — 101) Squilla ♀. — Fig. 96 und 99 dorsal, die übrigen lateral. Al Antennula, An Antenne, br Kieme, C Kopf, Ct Cephalothorax, ei Eier, Fu Furca, Mx Maxille, O Auge, oo Brutplatten, r Rostrum, P Pleonsegmente, p Pleopodien, pe Penis, T Thoraxsegmente, t Thoracopodien, Te Telson, u Uropodien.

6- bis 7gliederig, meist ohne Exopodit (Fig. 8); hinterste Paare zuweilen von eigentümlichem Bau, selten fehlend; an jedem Thoracopod bis zu 3 Kiemenbüschel. — 1. Unterordnung Natantia Macrura (Fig. 97). Pleon groß, oft laterad zusammengedrückt, mit Schwimmbeinen (5 Paar Pleopodien, p, 1 Paar Uropodien, u). Squama der Antennen meist flossenförmig. Familie Peneidae, Sergestidae, Eucyphidea (Garneelen; Alpheus, Atya, Crangon, Hippolyte, Leander, Palaemon, Palaemonetes, Pasiphaea, Pontonia, Troglocaris, Typton), Stenopidae (Spongibita, Birgus), Galatheidae (Aeglea, Porcellana), Hippidae (Sandkrabben). — 4. Unterordnung Reptantia Brachyura (Krabben, Fig. 99). Cephalothorax kurz; Stirn mit Orbitae für die Stielaugen. Pleon klein, unter den Cephalothorax geklappt, ohne Uropod, sexuell verschieden. Squama der Antennen fehlt, ebenso das 1. Pleopod bei den ♀ und der 3. bis 5. bei den ♂; 1. Tribus Notopoda (Rückenfüßer), Familie Dromiidae; 2. Tribus Oxystomata (Rundkrabben), Familie Dorippidae, Calappidae (Matuta), Leucosiidae, Raninidae.

3. Tribus Oxyrhyncha (Dreieckskrabben), Familie Majidae (Maja, die sogenannte Meerspinne, Inachus, Hyas; Kämpferia [Macrocheira] kämpferi, der größte Krebs, klaftert mit den Gehbeinen 3 m), Corystidae; 4. Tribus Cyclometopa (Bogenkrabben), Familie Parthenopidae (Zebrida), Cancridae (Cancer pagurus, der Taschenkrebs der Nordsee; Pilumnus, Carcinus), Portunidae, Süßwasser: Potamonidae; 5. Tribus Catametopa (Viereckskrabben), Familie Pinnoteridae, Ocypodidae (Uca, Gelasimus), Grapsidae (Sesarma, Varuna), Gecarcinidae (Landkrabben).

16. Ordnung Stomatopoda (Maulfüßer, Heuschreckenkrebse, Fig. 101). Augensegment und Antennulensegment vom Kopf abgegliedert; die übrigen Kopfsegmente mit den vorderen 4 bis 5 Thoraxsegmenten zum schildtragenden Cephalothorax (Ct) verschmolzen; Pleon (P) 7gliederig, groß. Augen (O) gestielt. Antennulen (Al) mit 3 vielgliederigen Geißeln (Fig. 9). Antennen (An) mit Geißel und Squama. Palp der Mandibel 3gliederig oder fehlend, der der 1. Maxille 1gliederig; 2. Maxille lamellös. Thoracopod (t) 1 bis 5 in Maxillipeden (Putz- und Greiforgane) umgewandelt, mit Blattkiemen; 6. bis 8. Paar zweiästige Kriechbeine. Pleopod (p) 1 bis 5 mit blattförmigen Aesten, Endopodite mit Retinacula, Exopodite mit Kiemenbüschel (br). Squilla, Lysiosquilla, Gonodactylus.

Phylogenie (Fig. 102). Die Entdeckung, daß die oben erwähnte jüngste Krebslarve, der Nauplius, nicht nur bei Entomostraken, sondern auch bei Malacostraken (Fig. 61) als freies Entwickelungsstadium auftritt, führte zu der Hypothese, daß die gemeinsame Stammform der Crustaceen ein Nauplius-artiges Tier sei. Indessen mußte diese Hypothese verlassen werden, weil adulte Tiere von Naupliustypus nicht existieren, und weil aus der Organisation des Nauplius die typischen Eigenschaften des Crustaceen-Organismus nicht ableitbar sind. Beiden Forderungen aber wurde genügt durch die Hypothese, daß die Vorfahren der Crustaceen, die Protostraken, den Anneliden ähnlich seien. Mit dieser Hypothese steht auch die weite Verbreitung der Naupliuslarve in der Ontogenese der Crustaceen nicht in Widerspruch, da die Larve (Trochophora) der annelidenähnlichen Vorfahren in dem Maße, wie diese sich in Protostraken verwandelten, selber auch Protostrakenmerkmale annehmen mußte, und sie blieb im Besitz von manchen dieser primitiven Merkmale, die den aus ihr hervorgehenden adulten Formen abhanden gekommen sind. Die adulten Krebsformen nun, die mit den Anneliden in typischen Krebsmerkmalen übereinstimmen, sind die Phyllopoden. Die beiden Hauptquellen für die Konstruktion der Protostraken sind also die Naupliusstadien und die Phyllopoden, aus denen sich folgende Diagnose der Protostraken ableiten läßt: Körperstamm gestreckt, in viele einander ähnliche Segmente gegliedert; die vorderen Segmente jedoch zum Kopf verschmolzen (vielleicht nicht vollständig), dieser war ausgestattet mit Sinnesorganen, worunter ein unpaariges Auge und ein gestieltes Augenpaar, mit einästigen Antennulen und mit 4 Paar postoralen, teils blattartigen, teils schon spaltbeinförmigen, teils lokomotorischen, teils masticatorischen Gliedmaßen, und hatte hinten eine dorsale Integumentduplikatur; die folgenden Segmente mit je 1 Paar lokomotorischen und respiratorischen Blattbeinen, das End- (Anal-) Segment mit Furca. Nervensystem strickleiterförmig, Gehirn mit 2 Paar Ganglien für Stielaugen und Antennulen, Bauchmark mit 1 Paar Ganglien in jedem Segment; Rückengefäß lang, mit Ostien von ebenfalls segmentaler Anordnung und Zahl; segmentale Exkretionsorgane nur in einigen Segmenten, wenigstens aber in zweien: dem Antennen- und Hintermaxillen-Metamer; Geschlechter getrennt; Ovarien und Testes in je einem Paar vorhanden.

Bei der phylogenetischen Umwandlung dieser Stammform in die heutigen Crustaceen fallen folgende Abänderungen besonders auf: die Verminderung der Segmentzahl des Körperstammes, die Verkürzung und Verminderung der einen großen Teil der Segmente durchziehenden Organe, die Differenzierung der ebenfalls an Zahl reduzierten Gliedmaßen, auch die rostrade Wanderung der Antennen und ihrer Ganglien. Wenn man von diesen Abänderungen für die phylogenetische Gruppierung der Crustaceen zunächst die Segmentation des Rumpfes auswählt, so erhält man 3 Gruppen: die Phyllopoden (Fig. 83 bis 85) mit einer großen, die Lepto-Malacostraken (Fig. 91 bis 101) mit einer mittleren, und die übrigen Entomostraken (Fig. 86 bis 90) mit einer geringen Zahl von Segmenten. Die Entomostraken erscheinen dabei von den Phyllopoden am weitesten geschieden, doch ergibt die Berücksichtigung anderer Merkmale nähere Beziehungen mehrerer Entomostrakenordnungen zu den Phyllopoden, während die Lepto-Malacostraken-Gruppe sich als einheitlicher und schärfer abgesondert erweist. Es ist daher anzunehmen, daß der Stamm der Protostraken sich zunächst in zwei Hauptäste, Phyllopoden und Leptomalacostraken gabelte, und daß von dem ersten Ast die Entomostrakenzweige verschieden weit (je nach der Protostrakenähnlichkeit ihrer Kopfgliedmaßen) hinter der Gabelung abgingen. Die verhältnismäßig große Uebereinstimmung der Phyllopoden mit den Protostraken läßt vielleicht darauf schließen, daß die Lebensweise der heutigen Phyllopoden auch den Protostraken zukam, daß auch sie an die Nähe des Grundes, wenn auch des Meeresgrundes, gebunden waren. Der Phyllopodenast spaltete sich in 3 Zweige, deren jeder außer den gemein-

samen (hauptsächlich die Mundgliedmaßen betreffenden) seine besonderen Verluste an Protostrakenmerkmalen erlitt: die Anostraken verloren den Rückenschild, die Noto-

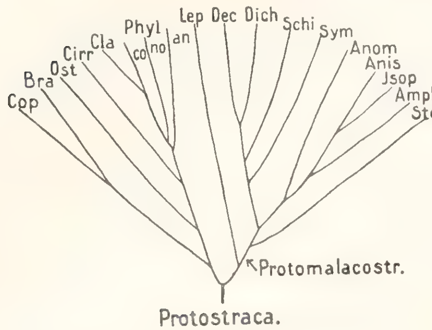


Fig. 102. Stammbaum der Crustaceen-Ordnungen.

straken die Antennen bis auf geringe Reste, die Notostraken und Conchostraken die Augenstiele und einen großen Teil des Rückengefäßes, die Conchostraken die Streckung des Körperstammes usw. — Die übrigen Gruppen der Crustaceen erwecken den Eindruck, daß die Lepto-Malacostraken nach ihrer Abspaltung vom Phyllopodenast eine aufsteigende Entwickelung begannen, während der Phyllopoden-Entomostrakenast eine stagnierende, und die wenigen Zweige, die er trieb, eine absteigende Entwickelung durchmachten. Denn die Verminderung von Segmenten und Gliedmaßen hinderte die Malacostraken nicht an der Erlangung bedeutender Körpergröße und war begleitet von einer stärkeren Differenzierung der Gliedmaßen, und was die inneren Organe an Primitivität verloren, gewannen sie an Konzentration und an anatomischer und histologischer Ausbildung (Gefäßsystem, Nervensystem). Bei den Entomostraken dagegen ging die Segmentation weiter, oft ganz, zurück, und mit ihr die Körpergröße; die inneren Organe vereinfachten sich, bisweilen bis zum Schwunde; es ist erklärlich, daß diese Tendenz zu absteigender Entwickelung die Gruppe zu sessiler und parasitischer Lebensweise besonders disponierte.

Nicht lange, nachdem der Protomalacostrakenast sich vom Protostrakenstamme abgezweigt, und bevor sich an ihm der Malacostrakentypus ausgebildet hatte, ging der Leptostrakenzweig ab. Die vielen primitiven Protostrakenmerkmale (Schale, überzähliges Pleomer, Blattform der Thoracopodien, Furca) in Verbindung mit typischen Protomalacostrakenmerkmalen weisen dem Leptostrakenzweig diese Stelle an. Die Protomalacostraken ließen sich etwa wie folgt diagnostizieren: Rumpf hinter dem 8. Thoracomer in Thorax und Pleon (aus 6 Metameren und Telson bestehend) abgeteilt; Kopf mit Schild; Antennulen mit 2 Geißeln; Antennen, Thoraco- und Pleopodien spaltästig, vordere Thoracopodien den folgenden ähnlich; Gehirn dreiteilig, Bauchmark und Herz gestreckt, segmental gegliedert.

Am frühesten zweigten sich von den Malacostraken die Stomatopoden ab, was aus der Länge des Herzens und der großen Zahl seiner segmentalen Ostien zu schließen. Dies Protostrakenherz wurde bei allen anderen Malacostraken sehr verkürzt und die Zahl seiner Ostien auf höchstens 3 reduziert. — Sowie von den Phyllopoden der eine Zweig den Rückenschild, der andere die Augenstiele verlor, haben auch einige Zweige der Protomalacostraken, die Arthrostraken und Anomostraken, diese Organe eingebüßt, wenn auch einzelne Arten dieser Ordnungen noch Reste davon behalten haben, die Tanaiden vom Schilde, die Anaspididen von den Augenstielen. Unter den übrigen Ordnungen, die sich den Schild und meist auch die Stielaugen bewahrten, besitzen die Dichelopoden und auch die Schizopoden die meisten Protomalacostrakenmerkmale, während die Sympoden zwischen Schizopoden und Isopoden stehen. Die Decapoden werden durch die Natantia zunächst an den Dichelopodenast angeschlossen. — Von den Entomostraken sind die Cladoceren mit den Phyllopoden am nächsten verwandt, und da ihre Kopfgliedmaßen nicht weniger reduziert sind als bei diesen, so lassen sie sich leicht als ein absteigender Zweig der conchostraken Phyllopoden auffassen. Auch die Cirripedien werden durch die Verkümmerung ihrer Kopfgliedmaßen in die Nähe der Phyllopoden verwiesen (obwohl sie im Bau des Vorderrumpfes mit den Copepoden übereinstimmen) und dürften sich vom Phyllopodenast vor dessen Dreiteilung abgezweigt haben. Die Ostracoden aber, deren zweiklappige Schale ebenfalls nähere Beziehungen zu den Conchostraken vermuten lassen könnte, müßen wegen ihrer viel primitiveren Mundteile von einer Stelle des Phyllopodenastes abgegangen sein, an der die Vorfahren der Phyllopoden noch im Besitz gut ausgebildeter Kopfgliedmaßen waren. Dies gilt in noch höherem Maße für die Copepoden und Branchiuren.

5. Ethologie (Biologie). Oekologisches. Die Crustaceen sind Wassertiere, vorwiegend Bewohner des Meeres. Nur drei Ordnungen enthalten Arten, die sich ans Landleben angepaßt haben. Einen Uebergang dazu bildet die amphibische Lebensweise mancher Amphipoden (z. B. des zu Millionen am Strande in ausgespültem Tang versteckten Talitrus, der aufge-

stört seine flohartige Fertigkeit im Springen und Schnelligkeit im Eingraben beweist) und mehrerer Decapoden, besonders Brachyuren, die ausgerüstet mit Einrichtungen zur Feuchthaltung der Kiemen, den Aufenthalt im Meere auf kürzere oder längere Zeit gegen das Leben an feuchten Orten vertauschen. Unter den anomuren Decapoden aber gibt es Arten, die stets auf dem Lande gefunden werden, nur zum Laichen ans Wasser gehen und untergetaucht nach kurzer Zeit sterben: die Cönobitiden und besonders der als Palmendieb bekannte Birgus latro; von den Isopoden ist eine ganze Unterordnung zu ausschließlichem Landleben übergegangen, die Oniscoidea oder Erdasseln, die man auch an heißen, sonnigen Orten und bis zu mehr als 2000 M. Höhe finden kann. Obwohl mit dem Uebergang vom Wasser- zum Luftleben eine Aenderung der Atemorgane verknüpft zu sein pflegt, und bei den terrestren Crustaceen auch tatsächlich Modifikationen an ihnen eingetreten sind, so hat doch nur bei Birgus eine wirkliche Neubildung von besonderen für die Luftatmung eingerichteten Organen stattgefunden (siehe oben S. 749). — Zahlreicher als die Landarten, sind die Arten, die aus dem Meere, dem Wohnort ihrer Vorfahren, in Binnengewässer übergesiedelt sind; nur die Cirripedien, Anisopoden, Leptostraken, Dichelopoden und Stomatopoden sind durchaus marin geblieben. In süßen Binnengewässern leben von Ostracoden die meisten Cyprididen und andere, von Copepoden die meisten Cyclopiden und einige Centropagiden, Harpacticiden und Parasiten, von Isopoden Asellus und manche Idoteiden (I. entomon) und Sphäromiden, von Amphipoden viele Gammariden (die des Baikalsees durch Artzahl und Größe ausgezeichnet) und manche Orchestiiden, von Schizopoden wenige Arten, und von Decapoden Arten der Palämoniden und Atyiden, ferner Potamobius, Parastacus und Verwandte, die Potamoniden, Sesarminen und Aeglea; von Cladoceren und Branchiuren sind nur wenige, von Phyllopoden und Anomostraken keine marinen Arten bekannt. Unter diesen Arten werden Mysis relicta, Pallasea quadrispinosa, Pontoporeia affinis und einige Entomostraken als Eiszeitrelikte angesehen. Bewohner von salzhaltigen Binnengewässern sind unter den Decapoden manche Palaemon, Potamon, Varuna usw., mehrere Schizopoden, Sympoden (Pseudocumiden), Amphipoden, Copepoden, Cladoceren usw. und unter den Phyllopoden Artemia salina, eine Art, die je nach dem Salzgehalt auffällig variiert, sich aber nicht, wie man früher glaubte, durch dessen Verminderung in den nahe verwandten Süßwasserbewohner Branchipus verwandeln läßt. Eine besondere Gruppe unter den Land- und Süßwasserarten bilden die Höhlenbewohner, deren Augen und mit ihnen die Lobi optici des Gehirns in verschiedenem Grade bis zum Schwunde verkümmern (siehe oben S. 745), während die Organe zur Perzeption von mechanischen und chemischen Reizen gewöhnlich stärker als bei den am Lichte lebenden Verwandten ausgebildet sind. Es gibt Höhlenarten unter den Decapoden (Cambarus, Palaemonetes, Troglocaris), Gammariden (Niphargus, Boruta, Bathyonyx, Typhlogammarus usw.), Copepoden (Canthocamptus), Ostracoden (Cypris, Typhlocypris), und am zahlreichsten sind sie unter den Isopoden, besonders den Oniscoidea vertreten. — Die Hauptmasse der Crustaceen, die marinen Arten, lassen sich nach ihrem Aufenthaltsort und der damit enge verbundenen Lokomotionsweise in Schwimmer, Kriecher und sessile Arten teilen. Die Schwimmer, die sich mehr oder minder weit von Küste und Boden aufhalten, machen einen bedeutenden Teil des Planktons aus; ihre Lokomotion ist gleitend, hüpfend oder springend; sie schwimmen mit dem Rücken, nur beim direkten Aufwärtssteigen mit dem Kopf nach oben, nie aber, wie die meisten Phyllopoden, mit dem Bauch nach oben. Ihr spezifisches Gewicht ist im allgemeinen wohl nicht viel höher als das des Seewassers (bei einer Art von Labidocera wurde es auf 1,082 bestimmt), doch wird ihnen die Ueberwindung der Schwere durch starke Schwimmuskeln oder durch Schwebevorrichtungen (Vermehrung des Reibungswiderstandes des Wassers beim Sinken) erleichtert. Zu den Schwimmern gehören Copepoden (besonders Gymnoplea), die wenigen marinen Cladoceren, Ostracoden (Halocyprididen), einige Isopoden, die Decapoda natantia und Amphipoda hyperioidea, ferner die Schizopoden und Dichelopoden; sie würden trotz ihrer Zahl den Kriechern gegenüber stark in der Minderheit sein, wenn ein beträchtlicher Teil der kriechenden und sessilen Arten, d. h. alle mit Metamorphose, in der Jugend nicht ebenfalls Schwimmer wären. Die täglichen Vertikalwanderungen vieler Schwimmer dürften als Wirkungen des Phototropismus aufzufassen sein; doch stehen andere periodische Wanderungen auch in Abhängigkeit von der Fortpflanzung. Die kriechenden Arten, von denen ein großer Teil sich auch schwimmend bewegen kann, bevölkern die Abhänge der Meeresküsten, deren verschiedenartige Facies (Fels, Schlamm, Corallineen, Korallenriffe usw.) je nach ihrer Beschaffenheit von besonderen, an sie angepaßten Artgruppen bewohnt werden.

Hier leben die Stomatopoden und die Mehrzahl der Decapoden im adulten Zustande, viele Copepoden und Ostracoden, die meisten Arthrostraken sowie die Leptostraken und Sympoden. Es sei erwähnt, daß ihre Kriechbewegung (also auch der sogenannte Krebsgang der Decapoden) ebenso oft vorwärts gerichtet ist wie die anderer Kriechtiere, ausgenommen allerdings die mit Vorliebe seitwärts laufenden brachyuren Decapoden; dagegen können die langschwänzigen Decapoden (auch Schizopoden und Dichelopoden) eine rückläufige Schwimmbewegung ausführen: wenn sie ihr muskulöses Pleon mit gespreiztem Schwanzfächer plötzlich gegen die Bauchfläche des Thorax schlagen, werden sie rückwärts geschnellt. Die Bewohner von Sand- und Schlammgrund graben sich öfters darin ein (Sympoden, Hippiden), oder bauen Gallerien (Thalassiniden, Oecypodiden, Stomatopoden) oder kleben den Detritus zu Wohnröhren zusammen (Corophiiden, Dulichiiden und andere Gammaroidea). — Sessil, d. h. an ihre Unterlage angewachsen, sind (außer den Parasiten) nur die Cirripedia thoracica. Manche kriechenden und sessilen Arten ersetzen die verminderte oder aufgehobene Lokomotionsfähigkeit dadurch, daß sie sich auf treibenden Gegenständen oder schwimmenden Tieren (Fischen, Medusen, auch Schildkröten und Schlangen) und Pflanzen ansie-

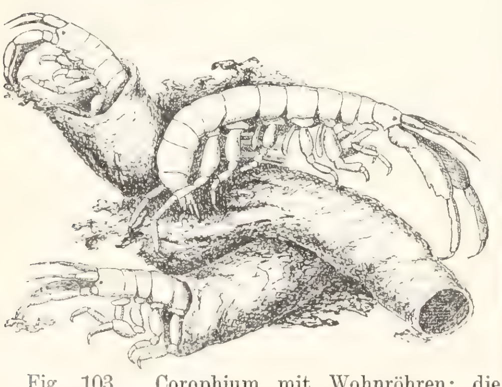


Fig. 103. Corophium mit Wohnröhren; die beiden ♀ (links) fassen mit den Antennen nach Schlammstückchen, um die Röhren auszubessern.

deln, wie manche Lepadiden, Caprelliden und die im Sargassum lebenden Decapoden. — Wie die Süßwasserentomostraken bis hinauf in Höhen über dem Meere gefunden werden, wo das Wasser fast das ganze Jahr hindurch gefroren ist, so leben die marinen Arten in jeder Tiefe unter dem Meeresspiegel; manche Arten, die die oberste Wasserschicht bewohnen, pflegen sich sogar, ähnlich den fliegenden Fischen, auf kurze Zeit über den Wasserspiegel zu erheben, indem sie mit einer kräftigen Kontraktion der Rudermuskeln sich emporschnellen (Pontelliden). An das Leben in den größten Meerestiefen, bis zu 4000 und mehr Metern, haben sich Vertreter der meisten marinen Ordnungen angepaßt: Cirripedien (Scalpellum), Ostracoden, Copepoden (Heterorhabdus usw.), Sympoden, Isopoden (Eurycope, Arcturus, Serolis, Bathynomus usw.), Amphipoden (Lanceoliden, Thaumatopsiden usw.), Schizopoden (Boreomysis, Gnatheuphausia, Petalophthalmus usw.), Dichelopoden (Thysanopoda, Bentheuphausia usw.), Decapoden (Benthesicymus, Acanthephyra, Nematocarcinus, Eryoniden, Parapagurus und viele andere). Wie die Augen der Höhlenarten sind auch die der Tiefseearten oft verkümmert oder durch Ausbildung von Frontaugen an den Wohnort angepaßt (siehe oben 745). Manche Tiefsee-Brachyuren haben stark vergrößerte Augen, und diese Arten produzieren kleine Eier, aus denen Zoeen ausschlüpfen und aufwärts zum Licht schwimmen, während die blinden Brachyuren aus großen Eiern auf einem späteren Stadium auskriechen und am Boden bleiben.

Die Nahrung der Crustaceen ist im allgemeinen animalisch, wenn auch bei vielen Arten nicht ausschließlich; von Vegetabilien nähren sich unter den Arthrostraken die Süßwasser- und Land-Isopoden, sowie die beiden als Holzbohrer schädlichen Arten: Limnoria lignorum und Chelura terebrans, vielleicht auch einige Gammariden, die mit Vorliebe Netze und Taue zernagen, ferner unter den Decapoden die Cönobitiden (Birgus frißt die Kerne der Kokusnüsse und Pandanusfrüchte) und einige Oecypodiden; manche pelagische Copepoden, meist Räuber, die auch die eigenen Jungen und Artgenossen verzehren, nähren sich von Phytoplankton, Anaspides bevorzugt Algenschlick usw. — Vertilger von Krebsen sind hauptsächlich Fische und Cephalopoden; am wichtigsten als Fischnahrung sind im Süßwasser die Cladoceren und im Meere die planktonischen Arten, besonders die Copepoden, die zuweilen von Strömungen in dichten Massen zusammengetrieben und nicht bloß von Fischen, sondern auch von Bartenwalen aus dem Wasser abfiltriert werden; auch Seevögel sollen von dem Planktonbrei schlürfen, und sogar Schiffbrüchigen sind die Planktoncopepoden als Nahrung empfohlen worden. Im übrigen kommen als menschliche Nahrung nur größere Arten in Betracht: außer Squilla nur Decapoden, namentlich Potamobius astacus (Flußkrebs), Astacus gammarus und americanus (Hummer),

Crangon, Leander und andere Garneelen, Arten von Palinurus (Langusten), Peneus und eine größere Zahl von Brachyuren.

Außer diesem Verhältnis des Fressens und Gefressenwerdens gibt es zwischen Krebsen und anderen Tieren noch eine Fülle biocönotischer Beziehungen, die man auf einen doppelten Ursprung zurückführen kann. Teils entstammen sie dem Bedürfnis der Krebse, sich vor ihren Feinden zu schützen und vor ihrer Beute zu verstecken, teils der Neigung, ihre Ernährung auf Kosten anderer Tiere zu bestreiten. Zwar sind viele Krebse auch ohne Mitwirkung anderer Tiere geschützt und der Wahrnehmung von Feind und Beute entzogen, indem sie als pelagische Tiere durchsichtig sind (Sergestiden, Phronimiden, viele Copepoden und Larven), als Küstentiere die Fähigkeit haben, eine mit ihrem eigenen Aussehen übereinstimmende Umgebung zu wählen, oder dieser die eigene Farbe und Zeichnung reflektorisch anzupassen (Hippolyte und andere Eucyphiden, Idotea, Squilla), oder sich in Höhlen verstecken, eingraben usw. Wenn aber die Krebse für diese Zwecke andere Tiere zur Mithilfe heranziehen, so ergeben sich die Erscheinungen der Maskierung und des Raumparasitismus. — Unter die Maskierungen könnte man schon die Schlammschicht rechnen, die in dem Haarbesatz der Haut von Schlammbewohnern hängen bleibt, oder auch die Vorticellen, Balanen usw., deren Junge sich ohne Zutun des Krebses auf ihm festsetzen, deren er sich aber auch nicht entledigt. Eigentliche Maskierungen aber, d. h. solche, die der Krebs selbst an sich vornimmt, sind nur bei den kurzschwänzigen Decapoden beobachtet. Die Dromiidea und Oxystomata halten mit ihren beiden hinteren (dorsad gerückten) Peräopodienpaaren andere Tiere (Schwämme, Alcyonien, Ascidien), Algen und auch tote Gegenstände über sich, wobei sich die gepackten Tiere bisweilen der Wölbung des Rückenschildes genau anschmiegen. Viele Oxyrrhynchen bedecken sich mit einer Menge von Algen und kleineren sessilen Tieren, indem sie sie (mit einem von Drüsen im 1. Maxillipeden sezernierten Kitt) sich auf den Rücken und an die Beine kleben, wo sie von eigentümlichen Cuticulargebilden, sog. Angelhaaren, festgehalten werden, bis sie angewachsen sind; Hyas wechselt die Maske sogar je nach der Umgebung. Das Verhältnis zwischen Krebs und seinen Maskentieren ist gewöhnlich das des Mutualismus, da es für die sessilen Tiere nützlich ist, umhergetragen zu werden. Dagegen ist der Nutzen ganz auf seiten der als Raumparasiten lebenden, d. h. solcher Krebse, die den von Felsspalten gebotenen oder selbstfabrizierten Verstecken den Aufenthalt in anderen Tieren vorziehen; denn diese Raumparasiten sind nicht nur Wohngäste ihrer Wirte, sondern entziehen ihnen auch oft einen Teil ihrer Nahrung, zuweilen schon in den Darm gelangter, wenn auch noch nicht assimilierter. Besonders sind es Copepoden, die im Kiemenraum und Darm von Ascidien (Ascidicoliden), auf Schwämmen und Nacktschnecken (Lichomolgiden) wohnen, ferner Amphipoden, die wie Tritaeta sich Wohnhöhlen in Schwämme oder Ascidienmäntel graben, oder wie Phronima sich aus Pyrosomen Tönnchen nagen, in denen sie umherschwimmen, und die Cirripedia abdominalia, die sich in Muschel- und Cirripedienschalen einbohren; aber auch unter den Decapoden finden sich Inquilinen in und auf anderen Tieren, in Hexactinelliden Spongicola und Eiconaxius, in anderen Schwämmen Typton, zwischen Stacheln von Seeigeln Zebrida, in Ascidien Pontonia; Pinnoteriden wohnen in Holothurien, besonders aber in Lamellibranchiern (woher ihr Name: Muschelwächter); einige Arten der Familie verursachen auch an Steinkorallen gallenartige Wucherungen, in deren bis auf einen kleinen Eingang verschlossener Höhlung sie leben; ganz in derselben Weise schafft sich Pionodesmotes (Copepode) Wohnhöhlen in der Schale eines Seeigels.

Eine besondere Form des Raumparasitismus ist die Symbiose, in der die Paguriden (Einsiedlerkrebse) mit anderen Tieren leben, schon insofern als, im Gegensatz zu den eben angeführten Beispielen, das bewohnte Tier von dem Bewohner umhergetragen wird. Die Erweichung des Panzers ihres Hinterleibes macht die Paguriden des Schutzes ganz besonders bedürftig. Sie finden ihn in Schneckenschalen (wenn es daran mangelt, auch in anderen hohlen Gegenständen), in deren Inneren sie sich mit den Uropodien so verankern, daß eine Kontraktion des asymmetrisch gewordenen (entsprechend der Schalenspirale) Pleons sie in die Schale zurückschnellen läßt; die Oeffnung können sie mit den Scheren schließen. Die derart erlangte Sicherheit wird aber dadurch noch beträchtlich erhöht, daß auf der Schale nesselnde Tiere (besonders Actinien, auch Hydroiden) oder übelriechende Schwämme (Suberites) angesiedelt sind. Daß der Krebs die Ansiedelung selbst bewerkstelligt, wurde für die Actinien festgestellt, und wenn sein Wachstum ihn nötigt, eine größere Wohnschale zu suchen, so überträgt er die Actinien von der alten Schale auf die neue. Indessen ist solch ein Schalenwechsel oft überflüssig, weil manche Actinien (Adamsia palliata) durch Bildung von Lappen und Ausscheidung einer Chitinmembran die Schalenhöhle vergrößern, und zumal

die Schwämme über die Schalenöffnung oft stärker hinauswachsen, als für die Größenzunahme des Krebses nötig wäre. Eine direkte Verwendung von Actinien als Schutzmittel wurde bei Melia und Polydectus beobachtet; diese Brachyuren halten in jeder Schere eine Sagartia und strecken sie



Fig. 104. Pagurus striatus in einer Schneckenschale, die mit Adamsia rondeletii besetzt ist.

dem Angreifer entgegen. — Eigentliche Parasiten, d. h. Arten, die sich von Organen, meist dem Blute ihrer Wirte nähren, gibt es unter den Entomostraken (Branchiuren, Copepoden, Cirripedien, Ostracoden) und Arthrostraken. Die Opfer dieser Parasiten sind vorzugsweise Fische und andere Krebse; nur die Cyamiden parasitieren auf Cetaceen, die Cirripedia ascothoracica auf Echinodermen und Anthozoen, und die Copepoden haben vielerlei andere Wirte als: Schwämme, Alcyonarien, Echinodermen, Polychäten, Lamellibranchier, Nudibranchier, Cephalopoden, Ascidien, Cetaceen und sogar Algen. Fischparasiten sind die Branchiuren, die als gute Schwimmer ihren Wirt verlassen können (z. B. um die Eier abzulegen), die Mehrzahl der parasitischen Copepoden (Caligiden, Ergasiliden, Chondracanthiden, Lernaeiden, Lernaeopodiden, Philichthyiden, die meisten Dichelestiiden usw.), und unter den Isopoden die Aegiden, Cymothoiden, Gnathiiden. Die bevorzugten Orte der Anheftung sind die Kiemen, aber auch Maul, Augen, Flossen und andere Stellen des Fischkörpers, in den die Lernaeiden sich tief einsenken. Krebsparasiten sind unter den Cirripedien Proteolepas (im Mantel von Alepas) und die Rhizocephalen (am Pleon von brachyuren und anomuren Decapoden), ferner manche Copepoden (Clausidium an Callianassa, Nicothoe an den Kiemen des Hummers, die Choniostomatiden in der Kiemen- oder Bruthöhle von Eucyphiden, Schizopoden, Sympoden, Gammariden und Aselloten), selten Ostracoden (Entocythere an den Kiemen von Cambarus) und unter den Isopoden die Epicariden (in Mantel- und Atemhöhle oder in Einwucherungen des Integumentes von Cirripedien, Ostracoden, Isopoden, Amphipoden, Schizopoden, Decapoden; die Larvenmännchen der Bopyriden provisorisch auch auf pelagischen Copepoden). Die Krebsparasiten verursachen öfters Rückbildung mancher Organe ihrer Wirte, auch der Genitalorgane; doch tritt diese sogenannte parasitäre Kastrierung keineswegs regelmäßig ein; sie pflegt bei männlichen Wirten von einer Verweiblichung der sekundären Geschlechtsmerkmale begleitet zu sein. Unter den übrigen Parasiten der Krebse sind ökonomisch wichtig die Myxosporidien, die die Krebspest verursachen.

Autotomie und Regeneration. Der als Autotomie bezeichnete Reflexakt, durch den Gliedmaßen an bestimmten, präformierten Bruchstellen abgeworfen werden, ist bei Krebsen ziemlich verbreitet, und an den Thoracopodien, auch an Antennen und Uropodien von Arthrostraken und Stomatopoden, besonders häufig aber an den Scheren- und Gehbeinen von Decapoden (auch bei fossilen) beobachtet worden. Die Bruchstelle liegt fast immer in einem Gelenk, an den Decapodenbeinen zwischen Basale und Ischium. Am promptesten vollzieht sich die Autotomie bei den brachyuren Decapoden; hier ist die Gelenkhaut zwischen Basale und Ischium bis auf einen feinen Streifen geschwunden und der Rand des Basale verdickt; wenn nun der im Ischium von der dorsalen zur ventralen Gliedwand ziehende Brechmuskel sich kontrahiert, zieht er den nicht verdickten Rand dieses Gliedes zu einer Ellipse zusammen, wodurch der Hautstreifen reißt und das Bein abfällt; ein in dem Rande des Basale ausgespanntes bindegewebiges Diaphragma hindert den Austritt von Blut. — Die Regenerationsfähigkeit der Crustaceen ist sehr groß und erstreckt sich nicht bloß auf autotomierte, sondern auch auf irgendwie amputierte Gliedmaßen, sowie auf Teile des Körperstammes; sie dauert an, solange Häutungen stattfinden. An der Regeneration beteiligen sich nur die Hypodermiszellen, nicht aber die mesodermalen Elemente des Stumpfes. Die Regeneration erzeugt direkt (gelegentlich scheinen auch atavistische Zwischenstadien durchlaufen zu werden) die ursprüngliche Gliedmaße, jedoch mit zwei Ausnahmen. Bei den meisten heterochelen (Fig. 99) Decapoden (aus-

genommen sind die Paguriden) nämlich tritt nach Amputation eines Scherenbeines Vertauschung der Scheren ein, d. h. die intakte Schere nimmt die Form der amputierten an, während der Stumpf sich zu einer Schere von der Form der intakten regeneriert. Auch Stielaugen regenerieren sich nur, wenn die in ihnen liegenden Sehganglien bei der Amputation geschont werden; werden sie vernichtet, so entsteht an Stelle der Stielaugen eine den Antennulen sehr ähnliche Gliedmaße. Nach Amputation der Augen pflegt die Körperfarbe auszubleichen; mit der Regeneration der Augen stellt sie sich wieder her.

Ueber die selteneren Formen der Fortpflanzung, bei der die ♂ mit den ♀ in denselben Individuen vereinigt sind oder überhaupt fehlen, wurden oben (Abschnitt Genitalorgane S. 753) Angaben gemacht. Die bei Crustaceen gewöhnliche Form der Fortpflanzung beginnt mit der Copulation zweier Individuen, bei der das ♀ eine ganz passive, das ♂ die aktive Rolle spielt. Die Copulation ist zuweilen eine innere, bei der das Sperma oder die Spermatophoren durch die Penes oder Hilfsruten in die Begattungsöffnung der ♀ oder in die (mit jenen nicht immer identischen) Oviduktmündungen gebracht werden, oft aber nur eine äußerliche, die im Ankleben der Spermatophoren an die Haut des ♀ oder im Erguß des Spermas in die Nähe der weiblichen Oeffnungen besteht. Oft bemächtigt sich das ♂ des ♀ schon lange vor dem eigentlichen Begattungsakt und hält es stunden- oder tagelang umklammert (Fig. 87, 93); nicht selten auch findet die Begattung unmittelbar nach einer Häutung des ♀ statt. Auch der Organe der Brutpflege wurde oben (S. 752) gedacht. Diese fehlt nur bei einigen pelagischen Arten; sonst wird sie überall in mannigfacher Abstufung ausgeübt. Meistens gewährt sie der Brut nur Schutz: die Branchiuren, Anomostraken, manche Ostracoden bringen ihre Eier an geschützte Orte, die Stomatopoden bewachen sie, indem sie den Laich zwischen den Maxillipeden festhalten (Fig. 101), die Leptostraken bergen die Eier zwischen ihren Blattbeinen, andere Arten kleben sie an ihrem Körper fest: die Copepoden am Genitalsegment (Fig. 87), die Dichelopoden an den hinteren Thoracopoden, die Decapoden an den Pleopoden (Fig. 97). Oft entwickelt sich die Brut in einem gegen die Außenwelt fast hermetisch abgeschlossenen Brutraum, der bei den conchostraken Phyllopoden (Fig. 84), Cladoceren (Fig. 90 mt), Ostracoden, Cirripedien von der Schale oder dem Mantel, bei Arthrostraken (Fig. 94) und Schizopoden von den Brutplatten des Thorax hergestellt wird (Seite 752). Die Brut der Cladoceren und Isopoden erhält hierin nun vom Muttertier außer Schutz auch Nahrung, und zwar aus dem den Brutraum erfüllenden Fruchtwasser, in das Blutflüssigkeit durch die Wand der Schalen oder Oostegite (bei den Erdasseln besonderer Segmentanhänge, der sogenannten Cotyledonen) filtriert oder, wie bei manchen Cladoceren, ein eiweißhaltiges Sekret von besonderen Drüsen sezerniert wird. Bei den ♀ der Sphäromiden, deren Brutplatten klein sind, bildet die Bauchwand 4 Paar Einstülpungen ins Innere, und die Embryonen entwickeln sich in diesen Uteri, indem sie durch deren Wand diosmotisch Nahrung aus dem Mutterblut saugen Es scheint sogar Isopoden zu geben, deren einzige Brut sich in der Leibeshöhle der Mutter entwickelt, indem sie parasitisch die mütterlichen Organe allmählich aufzehrt; ähnliches wird auch für die Sympoden angenommen.

Der Einfluß klimatischer Faktoren, der auf Bewohner von Binnengewässern naturgemäß viel stärker ist als auf marine Tiere, und dem die Cladoceren den cyklischen Wechsel ihrer Fortpflanzungsweise verdanken, hat auch auf die Fortpflanzung anderer Süßwasser-Entomostraken eingewirkt. So haben die Eier mancher Centropagiden die Fähigkeit erlangt, Austrocknung zu vertragen, und für die Nauplien der Warmwasser-Phyllopoden ist vorherige Austrocknung der Dauereier sogar unerläßliche Bedingung des Ausschlüpfens geworden, ebenso wie das Einfrieren der Eier für die Nauplien der Kaltwasserarten. Junge Phyllopoden und Ostracoden schlüpften noch aus Eiern aus, die bis zu 15 Jahren trocken gelegen hatten, und es sind eine Menge tropischer Entomostraken-Arten nach Exemplaren beschrieben worden, die man in europäischen Laboratorien aus trockenem Schlamm aufgezogen hatte. Derartige Zustände latenten Lebens stellen sich auch bei manchen Centropagiden ein, deren Embryonen bei Eintritt der Kälte auf einem gewissen Stadium stehen bleiben und den Winter überdauern, während manche Harpacticiden und Cyclopiden eine Art Sommerschlaf durchmachen, indem sie als Copepodide eine Cyste aus Schlamm und Hautdrüsen-Secret herstellen, worin sie die warme Jahreszeit hindurch eingekapselt liegen.

6. Geographie. Die geographische Verbreitung der Crustaceen ist (etwa von den Decapoden abgesehen) weder in sich noch im Zusammenhange mit biogeographischen Theorien so weit durchgearbeitet, daß eine kurze Uebersicht über die Ergebnisse möglich wäre. Wir beschränken uns daher auf die Erwähnung der auffälligsten chorologischen Daten. — Die Mehrzahl der Ordnungen

ist über alle Meere und mit ihren Süßwasser- und terrestren Arten auch über die Länder verbreitet; nur die Anomostraken haben eine ganz beschränkte Verbreitung, die Stomatopoden sind von den kalten Meeren ausgeschlossen, und die Sympoden und Schizopoden bevorzugen die nördlichen Ozeane. — Die Arten der Phyllopoden sind, abgesehen von den wenigen weit verbreiteten Arten (Artemia salina, Cyclestheria hislopi) auf der östlichen und westlichen Hemisphäre sehr verschieden, und es gibt ziemlich viele Gattungen in der Alten Welt, die in der Neuen nicht vorkommen; auch zwischen den nördlichen und südlichen Arten derselben Hemisphäre besteht wenig Uebereinstimmung. Für den hohen Norden sind einige Anostraken (Polyartemia usw.) charakteristisch, auch Lepidurus, wiewohl es davon auch antarctische Arten gibt. — Sehr weite Verbreitung haben dagegen die Genera der Cladoceren der Binnengewässer, wenigstens die artenreichen; doch ist die Zahl der den kontinentalen Bezirken eigentümlichen Arten neuerdings sehr gewachsen (Südamerika). Die Leptodoriden und Polyphemiden scheinen den tropischen Gebieten zu fehlen. Von den marinen Polyphemiden ist Podon und Evadne atlantisch, Penilia in südtropischen Meeren weit verbreitet; außerdem leben eine Menge Arten von Evadne, neben vielen Süßwassercladoceren, im Caspischen Meer. — Die Zahl der Gattungen und Arten der pelagischen Ostracoden und Copepoden ist, wie bei allen pelagischen Krebsen, in den tropischen Meeren am größten und nimmt nach den Polen hin ab, während hier zugleich Formen auftreten, die den wärmeren Meeren fehlen. Von Ostracoden hat die Antarctis eine größere Zahl eigener Arten (Conchoecia belgicae, hettacra, isocheira usw.) als die Arctis (Conchoecia elegans, obtusata); auch ihre litoralen Arten sind zahlreich und mit den arctischen nicht identisch, wenn auch oft nahe verwandt. Der Arctis eigen sind von pelagischen Copepoden besonders Calanus hyperboreus, Euchaeta norvegica, Metridia longa, der Antarctis Calanus acutus, Euchaeta antarctica usw.; nicht wenige Kosmopoliten finden sich von dem einen Gebiete zum anderen. In den Binnengewässern aller Zonen leben die zahlreichen Arten von Cyclops und Diaptomus; hinsichtlich der übrigen Centropagiden-Gattungen besteht ein Gegensatz zwischen der nördlichen und südlichen Halbkugel: auf jener herrschen Heterocope, Epischura, Limnocalanus vor, auf dieser Boeckella und Verwandte, zu denen in Afrika noch Lovénula kommt. — Circumpolar sind unter den Cirripedien der Arctis Balanus crenatus und Scalpellum strömii; bipolar ist Balanus porcatus, wiewohl aus der eigentlichen Antarctis keine Cirripedien bekannt sind; Subantarctis und Arctis haben viele gemeinsame Gattungen, deren Arten auch in den Tropen vertreten sind. — Die Zahl der amerikanischen Branchiuren beträgt mehr als das Doppelte von der aller übrigen Fundorte; Dolops ist fast ausschließlich südamerikanisch. Die wenigen marinen (nur zu Argulus gehörigen) Arten sind wohl sekundär ins Meer zurückgewandert. — Die bekannteste Art der kleinen Gruppe der Leptostraken, Nebalia bipes, ist arctisch und wohl circumpolar, doch hat sie auch subtropische Varietäten. Mit Ausnahme der ebenfalls arctischen Nebalia typhlops sind die übrigen Leptostraken fast durchaus in den südlichen Meeren zu Hause, und manche von ihnen haben eine weite, wenn auch diskontinuierliche Verbreitung; bis in die Antarctis dringen Nebalia longicornis und Nebaliella vor. — Die Zahl der kosmopolitischen Isopoden-Arten ist groß, besonders unter den Idoteiden, Aegiden, Cymothoiden usw. Aehnlichkeiten bestehen sowohl zwischen den beiden Küsten des nordatlantischen Meeres, als zwischen der atlantischen und pacifischen Küste Nordamerikas. Jedoch gibt es auch viele stenotherme Arten, so die nur in kaltem Wasser, wenn auch in sehr verschiedenen Breiten lebenden Arcturiden und Sphäromiden; bemerkenswert ist die bedeutende Körpergröße mancher Kaltwasserarten: der arctischen Chiridotea entomon, des antarctischen Glyptonotus antarcticus, des abyssalen Bathynomus usw. Circumpolar sind Chiridotea sabini und Synidotea nodulosa. Für die südlichen Meere ist besonders die Gattung Serolis charakteristisch, deren Arten zum Teil in die Antarctis reichen. Die Verbreitung der Arcturdiden ist durch ihr völliges Fehlen zwischen 20° N. und 50° N. interessant; die nördlichen Arten der Familie sind von den südlichen generisch verschieden. Unter den Landasseln sind ebenfalls viele weit verbreitet: Porcellio laevis, scaber, Armadillidium vulgare, Oniscus asellus usw. — Die Amphipoden-Fauna der beiden polaren Meere weist eine überraschende Aehnlichkeit auf, die sich nicht bloß in dem entschiedenen Ueberwiegen der Lysianassiden und der beträchtlichen Größe dieser Arten ausspricht (die dominierende antarctische Art ist Orchomenopsis rossi); doch scheinen der Antarctis die typischen Gammariden zu fehlen, die auch in den tropischen Meeren vorkommen und in der Arctis durch viele Arten vertreten sind. Zu dieser Gruppe gehören auch die Arten der süßen Gewässer, unter denen der Baikalsee durch seinen Reichtum an Arten ausgezeichnet ist. Die Caprelliden fehlen zwar in den seichten Meeresteilen der Aequatorialzone, sind aber in der tropischen Region viel reicher an Gat-

tungen als in den kälteren Meeren; Caprella ist Cosmopolit; der Arctis eigen sind Aegina und Aeginella, der Subantarctis Protellopsis, Piperella, Caprellinoides. — Die Anomostraken kommen nur in den süßen Wassern von Tasmanien und Südaustralien vor (wenn sie nicht etwa in Bathynella einen europäischen Vertreter haben), zusammen mit anderen eigentümlichen Formen, wie die (auch in Neuseeland lebende) aberrante Isopoden-Familie der Phreatoiciden. — Während die Stomatopoden tropische und subtropische Tiere sind und nur vereinzelt nach Nord und Süd bis zum 50. Breitegrad vordringen, gehören die Sympoden und die litoralen Schizopoden überwiegend den arctischen und subarctischen Meeren an. Diejenigen arctischen Gattungen der Schizopoden, die auch in den südlichen Meeren vertreten sind (Pseudomma usw.), haben keine tropischen Arten; rein arctisch sind die circumpolaren Pseudomma truncatum, Stilomysis grandis, Mysis oculata, ferner Parerythrops spectabilis, robusta usw. Die wenigen pelagischen Schizopoden-Gattungen haben in den warmen Meeren weite Verbreitung, und ebenso sind die meisten Genera der Dichelopoden kosmopolitisch; doch scheint Bentheuphausia auf die südlichen, Rhoda auf die nördlichen Meere beschränkt, und Nyctiphanes von den tropischen Meeren ausgeschlossen zu sein; unter den Arten hat Euphausia pellucida die weiteste Verbreitung; Thysanoessa longicaudata und Nyctiphanes norvegica dürften circumpolar sein. — Von litoralen Decapoden, die die Hauptmasse der Ordnung ausmachen, gehören zur arctischen Region einige Crangoniden und Arten von Hippolyte und Hyas, die circumpolar sind und ins boreale Gebiet vordringen. Dem altantischen Boreal eigen sind: Astacus (Hummer) und Carcinides (beide an Ost- und West-Küste durch verschiedene Arten vertreten), dem pacifischen: Cheiragonus und Erimacrus. Der antarctischen Region eigentümlich sind die Hymenosomiden und besonders die circumpolaren Cyclograpsus und Jasus lalandei; ferner Arten von Dromidia, Eurypodius, Hypopeltarion usw. Unter den Gebieten der tropischen Region besitzt das indopacifische eine Menge charakteristischer Formen (die meisten Trapeziiden, Arten von Thenus, Thalassina, Mastigochirus, Matuta, Nursia, Tlos, Leucosia, Philyra, Naxia, Thalamita usw. usw.), während das west- und ostamerikanische Gebiet weniger reich daran sind, und noch weniger das westafrikanische; besonders ist die Zahl der den beiden Küsten von Zentral-Amerika gemeinsamen Arten überraschend groß. Circumtropisch sind Petrolisthes armatus, Grapsus grapsus, Pachygrapsus transversus, Actaea rufopunctata, Calappa gallus; ferner die Gattungen Ocypode, Uca usw. Auffällig ist das Vorkommen identischer Arten von Carpilius, Menippe usw. in Ost- und West-Indien. Beziehungen zwischen den litoralen Arten der beiden polaren Meere lassen sich besonders an der Westküste Amerikas erkennen (Lithodiden, Cancer), und auch durch Tiefsee-Arten werden beide Faunen verbunden (Pontophilus). Im übrigen sind die arctischen und antarctischen Arten durchaus verschieden, höchstens ließe sich Crangon antarcticus als bipolare Species bezeichnen. Kosmopolitische Decapoden gibt es nur unter den Arten der Tiefsee. Sowohl die eigentlich pelagischen, wie auch die auf Sargassum lebenden Decapoden gehören der tropischen Region an, aus der in die Antarctis keine, in die Arctis nur Sergestes arcticus vordringt; viele von diesen Arten sind dem atlantischen und pacifischen Ozean gemein. Die Verbreitung der Süßwasserarten steht in einem nur hypothetischen Zusammenhang mit der der marinen Arten; nur die euryhalinen, allen tropischen Gebieten angehörigen Arten von Palaemon scheinen eben im Begriff zu sein, aus dem Meere ins Süßwasser einzuwandern. Die Atyiden leben an Punkten, die über sehr entlegene Teile der Alten und Neuen Welt verstreut sind. Bipolar verteilt sind die nahe verwandten Flußkrebs-Familien der Potamobiiden und Parastaciden, insofern jene auf der nördlichen Halbkugel (Potamobius in Europa und Nordamerika, Cambaroides in Ostasien, Cambarus im Osten von Nordamerika), diese auf der Südlichen Halbkugel (Parastacus in Südamerika, Paranephrops in Neuseeland, Cherops usw. in Australien und Tasmanien, Astacoides in Madagascar) leben. Aeglea ist südamerikanisch. Von Flußkrabben gehören die Potamoninen und Deckeniinen der Alten, die Potamocarcininen und Trichodactylinen der Neuen Welt an. Unter den terrestren Arten sind Birgus, Gecarcinus, Gecarcoidea und mehrere Coenobita durchaus indopacifisch, andere weiter verbreitet.

Literatur. *A. Gerstaecker und A. E. Ortmann, Crustaceen. In Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreichs, 5. Bd. 1. und 2. Abteilung, Leipzig 1866—1901. — T. H. Huxley, Der Krebs. Eine Einleitung in das Studium der Zoologie. In internationale wissenschaftliche Bibliothek. Leipzig 48. Bd. 1881. — A. Lang, Lehrbuch der vergleichenden Anatomie, 5. Kap. S. 291ff. Jena 1889. — E. Korschelt und K. Heider, Lehrbuch der vergleichenden Entwicklungsgeschichte. Jena 1891, 2. Aufl. im Erscheinen. — C. Claus und K. Grobben, Lehrbuch der Zoologie, 2. (8.) Aufl 1910, S. 414ff. — Außerdem seien aus der umfangreichen Literatur, über die seit 1879 in dem Zoologischen Jahresbericht herausgeg. v. d. Zool. Station zu Neapel, Berlin (Abteilung Arthropoda) jährlich berichtet wird,*

besonders die Arbeiten von ***C. Claus*** *und* ***G. O. Sars*** *hervorgehoben; aus ihnen und der zitierten Arbeit von* ***Huxley*** *stammen auch die meisten der beigegebenen Figuren.*

W. Giesbrecht.

Crustacea.

Paläontologie.

Einleitung. I. Unterklasse Trilobita. A. Morphologie: a) Kopfschild, Glabella, Augen, Hypostoma. b) Rumpf. c) Pygidium. d) Unterseite und Gliedmaßen. e) Gliederung des Cephalon. f) Innere Organisation. B. Ontogenie. C. Lebensweise. D. Systematische Stellung. E. Systematik und Stammesgeschichte. F. Geologische Verbreitung und Bedeutung. II. Unterklasse Eucrustacea. A. Entomostraca. 1. Phyllopoda. 2. Ostracoda. 3. Cirripedia. B. Leptostraca. 4. Leptostraca. C. Malacostraca. 5. Isopoda. 6. Amphipoda. 7. Syncarida. 8. Schizopoda. 9. Decapoda. 10. †Stomatopoda. Zusammenfassung.

Einleitung. Die Crustaceen sind die paläontologisch best bekannten Arthropoden, wennwohl das meist nur aus marinen Ablagerungen erhaltene Fossilmaterial aus den verschiedenen Ordnungen nicht nur lückenhaft, sondern auch weitaus meistens nur fragmentär ist.

Reichhaltigeres Fossilmaterial ist nur von den paläozoischen †*) Trilobiten, dann von Ostrakoden und Dekapoden bekannt. Recht spärlich sind die fossilen Reste der Phyllopoden, Cirripedien, Leptostraken, Isopoden, Amphipoden, Syncariden, Schizopoden und Stomatopoden. Fossil bislang überhaupt nicht gefunden sind die Copepoden, Branchiuren, Anisopoden, Sympoden, Dichelopoden.

In bezug auf den Umfang der Klasse Crustacea wird hier Kingsley gefolgt, und (wie im zoologischen Teil) werden die Xiphosuren und die †Gigantostraken von den Crustaceen ausgeschlossen. Die nur aus paläozoischen Ablagerungen bekannten †Trilobiten sind als besondere Unterklasse der Gesamtheit der übrigen Krebse — den Eucrustacea — gegenübergestellt.

I. Unterklasse †Trilobita.

Ordnung †Trilobita.

Als Trilobiten (conchae trilobae rugosae) bezeichnete Walch (1771) Reste fossiler Kruster, deren erste Kunde Lhwyd (1698, 1699) durch Beschreibung und Abbildung zweier Formen aus dem Silur von Wales übermittelte, und die seither in größter Formenfülle aus marinen Gesteinen des Paläozoikums bekannt geworden sind. Sehr deutliche Dreiteilung in der Längs- und Querrichtung des am meisten manchen Isopoden ähnelnden Körpers führte zur Namengebung (Dalmans Bezeichnung „Palaeaden", Linné's „Entomolithen" haben sich nicht eingebürgert).

*) Ein † vor einem Art-, Gattungs- oder Gruppennamen bedeutet nur fossil bekannt.

A. Morphologie.

Mit sehr wenigen Ausnahmen kennt man von den †Trilobiten nur die dünnen, in Kalkkarbonat und -phosphat erhaltenen, ursprünglich ± chitinreichen Rückenpanzer,[1]) welche an ihren Randsäumen durch Duplikaturen (Umschläge) verschieden weit auf die Unterseite übergreifen können. Die aus mehreren Lagen aufgebauten Panzer sind meist fein, seltener grob perforiert oder dicht, an ihrer Oberseite glatt oder in mannigfaltigster Weise mit Grübchen, Knötchen, Stacheln, Leisten, Wülsten, Terrassenlinien verziert, unter Umständen in bizarrster Weise mit Dornen, Stacheln, Hörnern bewehrt. Die Ausgüsse der Panzer (Steinkerne) orientieren gewöhnlich fast ebensogut über den Bau der Trilobiten, wie die Panzer selbst.

Die Größe der Trilobiten schwankt in sehr weiten Grenzen. Die meisten Gattungen erreichen Größen zwischen 3 bis etwa 12 cm Länge. Daneben gibt es zahlreiche kleinwüchsige Formen wie †Microdiscus, †Agnostus, †Sphaerophthalmus, von denen einzelne Arten kaum 1 cm Länge erreichen. Von anderen Gattungen sind Riesen bekannt: †Megalaspis, †Asaphus, †Homalonotus, die bis zu 30 und mehr Zentimeter Länge erreichten; †Uralichas Ribeiroi, der größte aller Trilobiten, wurde mehr als 70 cm lang.

Schlankere und breitere Individuen, wie sie öfters bei derselben Art vorkommen, unterschied Barrande als ♂ und ♀.

Der Rückenpanzer der Trilobiten (Fig. 1), gewöhnlich ein nach hinten verschieden verschmälertes Oval, wird durch zwei, nach hinten wenig konvergierende Dorsalfurchen der Länge nach dreigeteilt. Die Körpermitte nimmt die stärker gewölbte Rhachis (Spindel, Achse) ein. Die Seiten werden von den verschieden breiten, flacheren Pleuren gebildet. Der Quere nach zeigt der Panzer die Teilung in einen großen Kopfabschnitt, einen aus gegeneinander beweglichen Segmenten bestehenden Rumpf und ein aus verschiedenen Segmenten verschmolzenes Schwanzschild (Pygidium).

a) Kopfschild. Das Kopfschild (Cephalon) ist meist von halbkreisförmigem

[1]) Manche Kriechspuren und Dubiosa, wie „Bilobites, Cruziana" mögen wohl auf Trilobiten zurückzuführen sein.

bis parabolischem Umriß, hinten stößt es in ± gradem Rande an das erste Rumpfsegment. Meist grenzen ringsum laufende Randfurchen einen flachen bis wulstigen

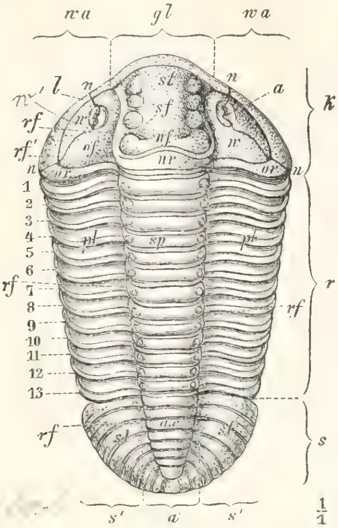


Fig. 1. Gliederung des Rückenpanzers eines †Trilobiten; †Calymmene tuberculata Brünn. Obersilur. K Kopfschild, a Auge, gl Glabella, l Außenrandsaum, n Gesichtsnaht, nf Nackenfurche, nr Nackenring, of Hinterrandfurche, or Hinterrandsaum, rf Dorsal(Rücken)-furche, rf′ Außenrandfurche, sf Seitenfurchen der Glabella, st Stirnlobus der Glabella, wa Wange, w „feste", w′ „lose" Wange, r Rumpf (1 bis 13 bewegliche Rumpfsegmente), pl Pleuren, rf Dorsalfurche, sp Rhachis (= Spindel = Achse), s Schwanzschild, Pygidium (a′, ax Rhachis, rf Dorsalfurchen, s′sl Pleuren. Aus Steinmann.

Randsaum ab, der bei vielen Gattungen (mit dem Umschlag der Unterseite) zu rückwärts gerichteten, hohlen Wangenstacheln und -hörnern ausgezogen sein kann und bei besonders spezialisierten Formen mit Knoten, Dornen, Stacheln besetzt ist. Gewöhnlich ist durch Dorsalfurchen der Rhachisteil des Cephalon als Glabella scharf von den flacheren Pleuren, den Wangen, geschieden, auf welchen sich bei den meisten Formen die Augenhügel erheben.

Nur selten ist das Cephalon ein einziger Schild (†Mesonacinae, †Microdiscus, †Agnostus). Meist wird es von glatten, symmetrisch über die Wangen ziehenden Nähten (Gesichtsnähte, Facialsuturen) durchschnitten. Diese trennen ein Mittelschild, Glabella und feste Wangen umfassend, von den seitlichen Randteilen, den freien oder losen Wangen. Meistens besteht das Cephalon demnach aus drei Stücken; die losen Wangen können aber vorn miteinander verfließen (†Ampycidae, †Phacopidae), so daß dann nur 2 Schildstücke das Cephalon bilden; oder vorn kann ein ± kleines Schnauzenschild (Rostralschild) zwischen die freien Wangen geschaltet sein (†Illaenus, †Encrinurus, †Calymmene), 4 Teile setzen dann das Cephalon zusammen. Die funktionelle Bedeutung der Nähte des Cephalon erschöpft sich wohl in ihrer Rolle als Trennungslinien bei Häutungsprozessen. Irgendwelche Beweglichkeit der Kopfschildteile können sie kaum ermöglicht haben; bei †Phacopiden z. B. scheinen trotz sichtbarer Nähte die „losen" Wangen mit dem Mittelschilde verwachsen gewesen zu sein.

Der Verlauf der Gesichtsnähte ist ein sehr verschiedener. Sie können vom Hinterrande, von der Hinterecke, vom Seitenrande ausgehen. Sie schneiden, wenn solche vorhanden sind, die Augenhügel, vor denen sie entweder getrennt zum Vorderrande und über den Umschlag gehen (dann kann am Vorderrande eine Rostralnaht von Ast zu Ast ziehen), oder sie vereinigen sich vor der Glabella, oder sie stoßen hier aneinander („en ogive") und ziehen als Mediannaht über den Umschlag. Bei manchen Formen ohne Augenhügel (†Conocoryphe, †Ampyx) schneiden die Gesichtsnähte nur schmale Streifen als lose Wangen ab; bei anderen (†Trinucleus, †Harpes) verlaufen sie im Seiten- und Vorderrand des Cephalon; wieder bei anderen fehlen sie ganz (†Agnostidae, †Mesonacinae). Dem Verlauf der Gesichtsnähte ist erheblicher systematischer Wert beizumessen (vgl. Fig. 2—9).

Glabella. Die ursprünglichste und häufigste Form der Glabella, wie sie bei vielen kambrischen Trilobiten (†Olenidae) und manchen silurischen (†Calymmenidae, †Homalonotidae, †Proetidae) vorherrscht, ist die eines nach vorn wenig verschmälerten und vorn abgerundeten Paralleltrapezes, das den Vorderrand des Cephalon nicht erreicht. Bei vielen besonders differenzierten Seitenästen der Trilobiten wird die Glabellaform ungemein variiert: sie wird nach vorn stark verbreitert, zwischen den Augen eingeschnürt; ihr Vorderteil schwillt an, erreicht den Vorderrand und kann über ihn noch ± weit hervorragen und gar in einen Stachel ausgezogen sein; die ganze Glabella kann ± kugelig anschwellen und dabei eine ± weitgehende Reduktion der Wangen hervorrufen; sie kann nach hinten in einen hohlen Dorn ausgezogen sein.

Gewöhnlich ist die Glabella durch Quer- oder Seitenfurchen gegliedert, deren Zahl meist 4, recht selten 5, öfters weniger als 4 ist. Ursprünglich liefen wohl sämtliche 4 Furchen quer über die Glabella und gliederten sie in einen größeren, vorderen Frontallobus und 4 dahinterliegende ± wulstförmige Segmente (vgl. †Nevadia Walc., Unterkambrium S. 783, Fig. 32). Im Laufe der Entfaltung des Trilobitenstammes wurden zuerst die vor-

deren dann die hinteren Querfurchen auf der Glabellamitte verwischt, sie wurden zu Seitenfurchen und grenzten 3 Seitenloben der Glabella ab. Nur die hinterste

Das Breitenverhältnis zwischen Glabella und Wangen ist ungemein verschieden; zum Teil läßt sich dieses Verhältnis als abhängig von der Lebensweise erkennen.

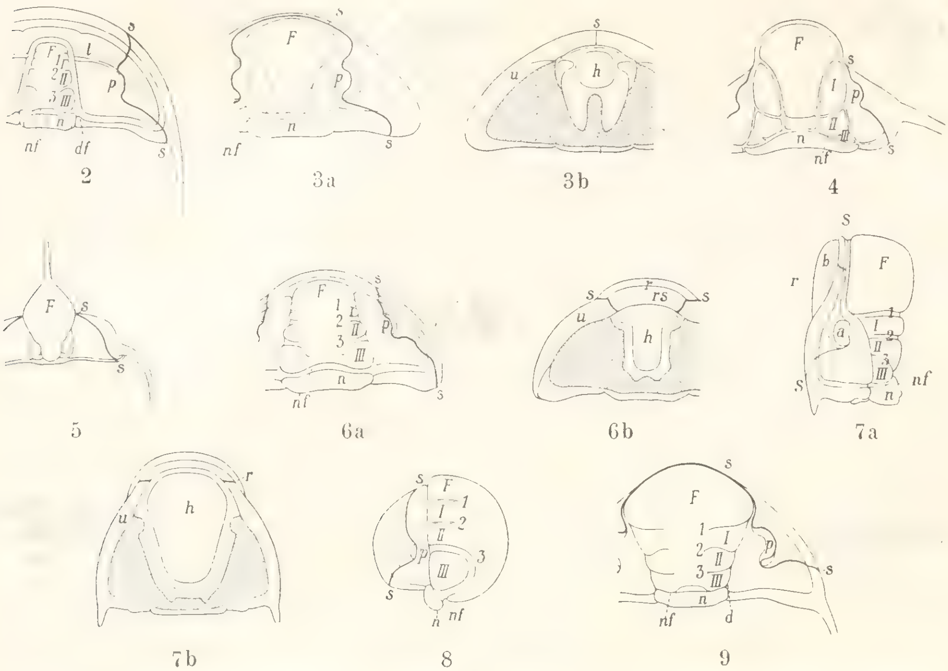


Fig. 2 bis 9. Form und Gliederung der Glabella, Verlauf der Gesichtsnähte, Lage des Hypostoms. 2. †Ptychoparia striata Emmr. 3. †Asaphus expansus L. (a von oben, b von unten). 4. †Lichas scabra Beyr. 5. †Ampyx Rouaulti Barr. 6. †Calymmene tuberculata Brünn. sp. (a von oben, b von unten). 7. †Cheirurus gibbus Beyr. (a von der Seite, b von unten). 8. †Sphaerexochus mirus Beyr. (von der Seite). 9. †Dalmania socialis Barr. 1, 2, 3 Seitenfurchen, I, II, III Seitenloben der Glabella, a Augenhügel mit Sehfläche, d, df Dorsalfurche, F Stirnlobus der Glabella, h [b in Fig. 7a] Hypostom, l „Augenleiste", n Nackenring, nf Nackenfurche, p Palpebrallobus, r Schnauzennaht, rs Schnauzenschild, ss Gesichtsnaht [2 bis 4 „opisthopar", 5 „hypopar", 6 bis 9 „propar"], u Umschlag, Duplikatur der Randsäume. Nach Barrande.

Furche, die Nackenfurche, bleibt meistens als volle Querfurche erhalten und schnürt von der Glabella den Nackenring ab, der in seiner Ausbildung ganz dem Rhachisteil eines Rumpfsegmentes gleicht und sehr oft einen medianen Knoten oder Stachel („poisonous organ"? nach Bernard) trägt. Bei verschiedenen Gattungen der Trilobiten wird die ursprüngliche Querrichtung der Seitenfurchen sehr erheblich geändert (†Phacopidae, †Lichas, †Acidaspis), ihre Schärfe nimmt ab (†Proetidae, †Trinucleidae, †Ampycidae, †Asaphidae), sie können ganz verwischt werden, und selbst die Nackenfurche kann verschwinden (†Illaenidae, †Aeglina). Und schließlich kann sekundär ihre Ausbildung als vollständige Querfurchen wiedererworben werden, wie bei manchen †Cheiruriden.

Augen und Augenleisten (Fig. 10—18). Auf den Wangen sitzen in verschiedener Lage zu den Rändern und zur Glabella die Augenhügel: als halbmondförmige Wülste (†Mesonacinae, †Paradoxinae e. p., †Zacanthoides), meist als ± nierenförmige Höcker mit abgeflachter Oberseite, seltener auch als halbkugelige Erhebungen (†Peltura, †Sphaerophthalmus) ausgebildet. Hin und wieder erheben sich die Augenhügel als lange Stiele, wie „Leuchttürme" über das Cephalon (bei einzelnen †Asaphus,[1] †Acidaspis[2] †Lichas)[3] Bei den weitaus meisten Trilobiten werden die Augenhügel so von den Gesichtsnähten geschnitten, daß die konvexen, meist ± senkrecht stehenden Sehflächen den freien Wangen, die ± halbkreisförmigen oberen Deckel der Augenhügel, die Palpebralloben, den festen

Wangen angehören. Die Augen der meisten Trilobiten sind, wie namentlich die eingehenden Untersuchungen G. Lindströms ergaben, holochroale Facettenaugen (Fig. 10—13): bikonvexe oder bikonvex-prismatische, im Quinkunx dicht aneinander gelagerte Linsen sind von einer gemeinsamen, dünnen Deckschicht, einer durchsichtigen Schicht der Körperpanzerung, überkleidet (†Asaphidae, †Bronteidae u. v. a. m.). Bei den †Phacopidae (Fig. 14—16) (und †Lichadidae?) zeigt die Sehfläche aggregierte, schizochroale Augen (J. M. Clarke), gehäufte Einzelaugen: jede der ± zahlreichen bikonvexen Linsen ist ohne Kontakt mit den Nachbarlinsen in den Cephalonpanzer eingebettet und jede ist von einer besonderen dünnen Deckschicht bedeckt, deren Fortsetzung, verdickt, wie ein Zylinder in den Wangenraum hineinragt. Eine Variante der schizochroalen Augen ist bei †Harpes (Fig. 17, 18) zu beobachten, wo 2 bis 3 gewölbte Stemmata beieinander auf der Mitte der Wangen unabhängig von einer Naht liegen. Bei †Trinucleus, bei manchen nur in der Jugend, kann ebenfalls unabhängig von der Facialsutur auf der Mitte der Wangen ein isoliertes Stemma vorkommen.

Größe und Zahl der Linsen von Trilobitenaugen schwanken weit. Meist sind die Linsen sehr klein; 14 bis 16 kommen auf 1 mm, bei manchen †Phacopiden messen die Linsen mehr als $^1/_2$ mm. †Phacops Lotzi Drev. hat nur 6 Linsen; bei anderen †Phacopiden steigt die Zahl bis auf mehrere Hundert, bei †Bronteus ist sie bis auf 4000, bei †Remopleurides gar bis auf 15000 zu schätzen. Ebenso schwankt die Größe der Sehflächen in weiten Grenzen, von kaum 1 mm² bei manchen kambrischen Formen bis zu riesigen hypertrophischen Augen wie bei †Aeglina, wo die Sehfläche, die Glabella umrahmend, den ganzen Wangenraum einnehmen kann.

Eine ganze Anzahl von Trilobiten ist augenhügellos, blind. Eine Reihe von Gattungen enthält nur blinde Arten, das sind meist kambrische und einige untersilurische Formen: †Agnostus, †Microdiscus, †Conocoryphe, †Erinnys, †Dionide, †Areia u. a., während bei manchen nur einzelne Arten blind sind, so bei †Harpes, †Illaenus, †Phacops †Acidaspis. Bei den letzteren — es sind immer Arten von sehr beschränkter geographischer Verbreitung — handelt es sich natürlich um adaptiv blind gewordene Formen. Bei den ersteren ist die Frage diskutierbar, ob auch sie blind gewordene sind oder Formen, welche noch blind sind. In letzterer Beziehung ist weiter zu diskutieren, ob hier das Fehlen von Augenhügeln auf der Oberseite des Cephalon wirklich als Blindsein aufgefaßt werden muß, oder ob nicht richtiger hier an die Möglichkeit gedacht werden muß, daß — entsprechend

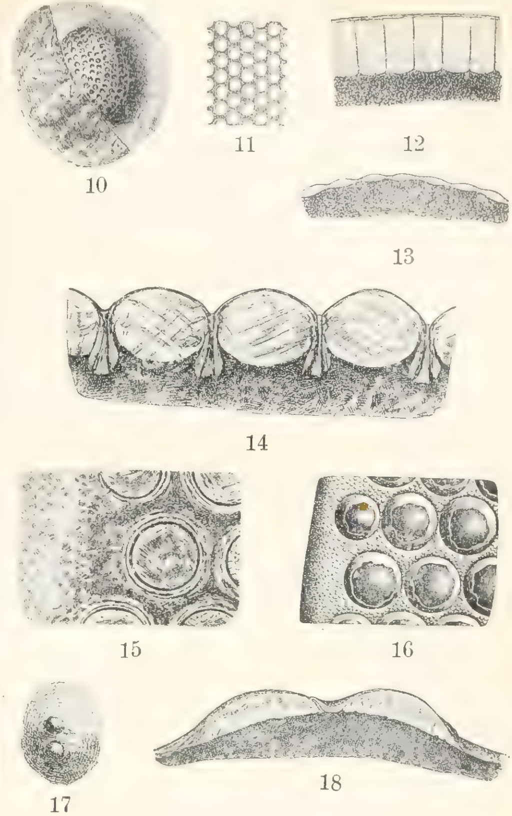


Fig. 10 bis 18.
Sehflächen von Trilobitenaugen. 10 bis 13 holochroale Facettenaugen; 14 bis 16 schizochroale, aggregierte Augen; 17, 18 Punktaugen, Stemmata. 10. Abdruck der Innenseite der Cornea mit bikonvexen Linsen von †Peltura scarabaeoides Wahlbg. sp. (†Ptychoparinae). $^{20}/_1$. 11. Teil der Sehfläche von †Asaphus sp. (†Asaphidae). $^{30}/_1$. 12. Vertikalschnitt durch die Cornea von †Asaphus fallax Dalm. sp. $^{60}/_1$. Die prismatischen Linsen sind von dünnem Integument bedeckt. 13. Vertikalschnitt durch die Cornea von †Sphaerophthalmus alatus Ang. mit bikonvexen Linsen. $^{100}/_1$. 14. Vertikalschnitt durch die Linsen eines Auges von †Phacops macrophthalmus Burm. (†Phacopidae); jede Linse ist von einer dünnen Deckschicht bedeckt: die Linsen sind voneinander durch Teile des Panzers, in den sie eingesenkt sind, getrennt. $^{30}/_1$. 15. Horizontalschnitt durch einen randlichen Teil der Sehfläche von †Phacops macrophthalmus. Jede der Linsen ist von einem Ringe der hier verdickten Deckschicht umgeben; in dem die Linsen trennenden Körperintegument folgen konzentrisch hellere und dunklere Ringe. $^{20}/_1$. Links der Unterrand der Sehfläche. 16. Teil der Sehfläche von †Dalmania imbricatula Ang. sp. (†Phacopidae) nahe dem Unterrand des Auges; die Deckschicht der isolierten, bikonvexen Linsen ist zum Teil zerstört. $^{14}/_1$. 17. Die 2 Stemmata rechts von †Harpes vittatus Barr. (†Harpedidae). $^8/_1$. 18. Vertikalschnitt durch die Stemmata von †Harpes vittatus. $^{45}/_1$. Die fast plankonvexen Linsen sind randlich von dem Körperintegument umfaßt. Nach Lindström.

dem in der Ontogenie der Trilobiten festgestellten Wandern der Augenhügel vom Rande des Cephalon gegen seine Mitte hin — die Augen bei diesen „blinden" Formen noch nicht die Oberseite des Cephalon erreicht haben, also auf die Unterseite beschränkt waren.

Bei manchen „blinden" Formen (†Ampyx) und bei einzelnen anderen kommen in den Dorsalfurchen Poren oder Schlitze vor, die vielleicht mit Wassersäcken des Sehorgans in Verbindung standen (Bernard).

Sueß und Neumayr reklamierten alle kambrischen Trilobiten, auch die mit deutlichen Augenhügeln, als blind und knüpften an sie Spekulationen über den abyssischen Charakter der kambrischen Meeresfaunen. Nachdem an mehreren oberkambrischen Trilobiten und jüngst durch Walcott auch an dem unterkambrischen †Olenellus Gilberti Facettierung der Sehflächen nachgewiesen wurde, ist die Annahme, die kambrischen Trilobiten wären insgesamt als Bewohner aphotischer Tiefen adaptiv blind gewordene Formen, hinfällig; sie wird im übrigen auch durch den Faciescharakter der kambrischen Sedimente (vielfache Konglomerate, Sandsteine) verneint.

Augenleisten. Bei den altkambrischen †Mesonacinae (Fig. 32—35, S. 783), bei einigen †Paradoxinen und †Zacanthoides geht der hier halbkreisförmige Augenhügelwulst direkt vom Frontallobus der Glabella aus. Bei den meisten übrigen kambrischen Trilobiten (†Olenidae und Verwandte) und bei einigen silurischen (†Triarthrus, †Pharostoma, †Synhomalonotus, †Ptychometopus, †Calymmene e. p., †Acidaspis, †Encrinurus, †Arethusina, †Harpes) zieht vom vordersten Teil der Glabella eine gerade oder gebogene Augenleiste (ocular ridge, facial ridge), eine Rinne auf der Innenseite der Schale, zum Augenhügel, resp. nur zum Palpebrallobus hin. Eine organische Verbindung von Augenleiste und Sehorgan läßt sich nicht beweisen. Von der Augenleiste (und vom Unterrand des Augenhügels) strahlen bei vielen kambrischen Trilobiten

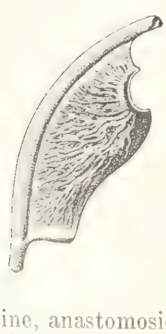


Fig. 19. †Parabolina spinulosa Wahlb. sp. († Olenidae, † Ptychoparinae). Lose Wange mit Gefäßeindrücken unter dem Augenhügel, 3 fach vergrößert. Oberkambrium, Jemtland, Schweden. Nach Lindström.

feine, anastomosierende Leistchen gegen den Schildrand hin; sie sind auf Steinkernen meist deutlicher zu erkennen, also Rinnchen auf der Schaleninnenseite (Fig. 2, 19, 40). Bei Formen ohne Augenhügel (†Conocoryphe, †Erinnys) können sie nach beiden Seiten von der Augenleiste ausstrahlen. Lindström brachte die Augenleiste und ihre Abzweigungen mit Gefäßen in Verbindung, und Jaekel erklärte sie als den verzweigten Leberschläuchen von Limulus entsprechend. Den allermeisten postkambrischen Trilobiten fehlen die Augenleisten.

Hypostoma (Fig. 20—24). Auf der Unterseite des Cephalon legt sich an den Innenrand des Umschlags mit glatter Naht ein einheitliches Schildstück, das Hypostoma, an, ein Homologon der Oberlippe von Apus. Seine Grundform ist ein ovaler, nach unten gewölbter Schild, dessen verschieden gestaltete Randsäume an den Seiten und namentlich hinten in Flügel ausgezogen sein können und gegen innen (oben) umgeschlagen sind. Hinter dem konvexen, seitlich auch in Flügel auslaufenden Vorderrande wölbt sich ein ovaler, an den Seiten und hinten von einer Furche umschriebener Buckel, von dem durch eine gebogene quere Mittelfurche meist ein hinterer Halbmondwulst abgeschnürt ist. Dieser letztere zeigt bei vielen Formen zwei seitliche, symmetrisch liegende flache, ovale Erhöhungen, die Maculae, mit glatter



Fig. 20 bis 24. Hypostome von †Trilobiten u. Apus. 20 †Calymmene intermedia Lindstr. 2½fach vergr. 21 †Ptychopyge cincta Brögg. 3fach vergr. 22 †Encrinurus punctatus Wahlbg. sp. 2fach vergr. 23 †Bronteus polyactin Ang. 1½ nat. Gr. (a rechte Macula 8fach vergrößert). 24 Apus cancriformis Schäff. 5fach vergrößert. Nach Lindström.

oder zum Teil gekörnter Oberfläche. Lindström erkannte an Schnitten durch die Maculae bei einer ganzen Reihe von Formen Strukturen, ähnlich denen der holochroalen Trilobitenaugen, er deutete die Maculae als Sehorgane der Unterseite, die dort, wo die

holochroale Linsen- resp. Prismenstruktur fehlt, degeneriert seien.

Spencer schließt sich Lindströms Deutung an und homologisiert die „hypostomic eyes" mit dem unpaaren Kolbenzellenorgan (Claus) bei Branchipus und den gleichwertigen Anlagen bei Limulus, die er als degenerierte Augen deutet. Jaekel bestreitet die Augennatur der Maculae, hält sie vielmehr für Ansatzstellen von Muskeln und schreibt dem Hypostom Beweglichkeit zu, so daß es als Schaufel zum Aufwühlen des Bodens oder als Klappe zum Festhalten von Beute gedient habe. In größerem Maße konnte das Hypostom nicht bewegt werden, da sich sein Vorderrand ohne jede Gelenkvorrichtung glatt an den Umschlagrand des Kopfschildes anlegt. Seiner ganzen Form und Lage nach ist das Hypostom im wesentlichen ein Schutzmittel für die inneren Organe des Cephalon.

Das Hypostom ist von erheblichem Wert für systematisch-phyletische Feststellungen.

Epistoma. Barrandes Angabe über das Vorkommen eines Epistoms beruht auf Misdeutung einiger Abdrücke von Hypostomen, die beim Fossilisationsprozeß weiter in den Cephalonraum verlagert waren. Bei †Triarthrus Becki gibt Beecher hinter dem Hypostom eine kleine quere Platte als Epistoma an; von anderen Formen ist die Ausbildung eines Epistoma oder Metastoma nicht bekannt.

b) Rumpf. Rumpfsegmente (Fig. 1, 25). Zwei Segmente bei †Agnostus, 29 bei †Harpes geben die Grenzen an, in denen die Zahl der freien Rumpfsegmente bei Trilobiten schwankt. Die Mehrzahl der Gattungen hat zwischen 8 und 16 Segmente. Bei den Arten einer Gattung schwankt die Segmentzahl innerhalb nur enger Grenzen. Gewöhnlich sind die Rumpfsegmente — abgesehen von ihrer Breitenabnahme nach hinten alle gleichartig. Nur bei einigen kambrischen Gattungen kommen besondere Differenzierungen vor: so ist das 3. oder 2. Rumpfsegment bei manchen †Mesonacinen und †Paradoxinen durch besondere Größe und durch lange seitliche Fortsätze ausgezeichnet; möglicherweise war dieses Segment der Träger von Geschlechtsorganen. Bei manchen †Mesonaciden sind die letzten Rumpfsegmente von besonderer Form und oft besonders schmal.

Die Rumpfsegmente sind kurze, breite Bänder. Fast stets ist der stärker gewölbte Rhachisteil, der Mesotergit, von den flacheren seitlichen Pleurotergiten durch die Dorsalfurchen deutlich abgegrenzt. Die Mesotergite vieler kambrischer Trilobiten tragen eine mediane Reihe von Knoten oder Dornen. Jeder Mesotergit sendet unter das vorhergehende Segment, der vorderste unter den Nackenring des Cephalon, einen kurzen, breiten, flachbogigen, durch eine Querrinne abgegrenzten Fortsatz, das Gelenkstück (Barrande's genou articulaire), welches nur bei gebeugtem, eingerolltem Körper sichtbar wird. Der Hinterrand ist nach unten-vorn wenig umgeschlagen. Die Pleurotergite sind meist gegen außen abwärts gebogen, gekniet. Ihr ± horizontaler Innenteil (Endopleurotergit) ist quer oder diagonal gefurcht, seltener quer gewulstet (†Placoparia, †Acidaspis u. a.), noch seltener glatt (†Illaenus und Verwandte).

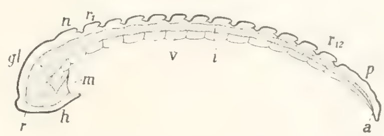


Fig. 25. Konstruierter sagittaler Längsschnitt durch einen †Trilobiten. gl Glabella, n Nackenring, h Hypostom, r Schnauzenschild, r_1 bis r_{12} Rumpfsegmente, p Schwanzschild, m-i-a Darmtraktus, v Ventralintegument. Nach Jaekel. Abgeändert.

Der Außenteil (Ektopleurotergit) ist bei vielen kambrischen und manchen silurischen Trilobiten (†Mesonacinae, †Paradoxinae, †Cheiruridae, †Lichadidae) ± säbelförmig zugespitzt; meistens aber ist sein Außenrand gerundet oder stumpf abgeschnitten. In den letzteren Fällen ist hier eine vordere, schräge, dreiseitige Gleitfläche (Barrande's biseau oder facette) ausgebildet. Nur die Außen-Seitenränder der Pleurotergite sind — meist bis an das Pleurenknie — umgeschlagen.

Bei der Beugung bis „Einrollung" des Rumpfes (das Schwanzschild wird gegen die Unterseite des Kopfschildes geschlagen) verändern die Vorder- und Hinterränder der Endopleurotergite ihre gegenseitige Entfernung nicht. Die Mitten der Mesotergite werden voneinander um die Länge der Gelenkstücke entfernt; die Ektopleurotergite werden in der Ausdehnung der Gleitflächen untereinander geschoben, oder bei säbelförmigen Pleurenenden nur einander genähert. Die gegenseitige Lage der Rumpfsegmente wird bei der Bewegung des Körpers außer durch ihre Form, durch die Muskulatur und die nicht fossil erhaltene Gelenkhaut noch gesichert durch Pfannengelenke, die bei manchen Formen in der Richtung der Dorsalfurchen nachgewiesen sind; bei den †Asaphiden, †Illaeniden liegt der Gelenkkopf am oder unter dem Hinterrande (Brögger), bei den †Phacopiden am Vorderrande (Wedekind) des Segments. Außerdem können an den Rändern der Endopleurotergite Gelenkleisten und -rinnen vorhanden sein.

Der Umschlag der silurischen †Asaphidae trägt das eigentümliche „Pandersche Organ" (Volborth): einen schräggestellten Höcker oder einen schrägen Schlitz mit erhöhten Rändern. Brögger sieht hier Ansatzstellen für Muskeln. Jaekel meint, das Pandersche Organ diente bei eingerolltem Körper zur Zufuhr von Wasser an die Kiemen — das müßte ja dann aber erst den Körper passiert haben. Uebrigens ist nach Fr. Schmidt nur bei †Asaphus s. str. ein

Schlitz vorhanden, bei den übrigen Gattungen ist der Höcker undurchbohrt.

c) Pygidium, Schwanzschild. (Fig. 1, 32—41 usw.) Das Hinterende des Körpers wird von dem Pygidium bedeckt, von einem einheitlichen Schalenstück, dessen Form äußerst mannigfaltig ist: eine kleine ± kreisförmige bis ovale oder fünfeckige Platte (†Mesonacinae e. p. und †Paradoxinae), ein einfacher Stachel (†Olenellus s. str.), meist eine ± dreiseitige, gerundete Platte, deren Umriß in parabolische, halbkreisförmige, palmfächerförmige Gestalt übergeführt werden kann. Der Vorderrand ist gewöhnlich ganz wie der Vorderteil eines Rumpfsegmentes gebaut. Der verschieden weit nach unten-innen umgeschlagene Seiten- und Hinterrand kann glatt, gezackt, gelappt, gestachelt sein. Gewöhnlich ist eine den Hinterrand nicht erreichende Rhachis deutlich durch Dorsalfurchen umgrenzt. Rhachis und die flacheren Pleuren sind durch Querfurchen gegliedert und zeigen die Verschmelzung aus einer variabeln, nicht immer exakt zu bestimmenden Zahl von Segmenten an. Häufig ist die Rhachis reicher gegliedert als die Pleuren. Bei manchen Formen (†Bumastus, †Nileus) kann jede Andeutung der ursprünglichen Gliederung ebenso wie der Trennung in Rhachis und Pleuren verschwinden.

Zwischen der Form und Größe des Pygidiums und der Zahl der Rumpfsegmente bestehen enge Relationen: Gewöhnlich ist bei vielen Rumpfsegmenten das Pygidium klein (†Mesonacidae, †Olenidae, †Harpes, †Arethusina), bei wenigen groß (†Megalaspis, †Ptychopyge, †Bronteus, †Phillipsia, †Dionide, †Microdiscus, †Agnostus).

d) Unterseite und Gliedmaßen. (Fig. 26.) Auf der Unterseite spannte sich zwischen den Umschlagsrändern des Rückenpanzers und den Rändern des Hypostoms eine Ventralmembran, von der in seltenen Fällen Reste nachgewiesen sind.

Sonst kannte man lange Zeit nichts von den Organen der Unterseite. Das veranlaßte Burmeister (1845) zu der Annahme, die Trilobiten hätten wie die Phyllopoden weichhäutige Blattfüße besessen, die nicht fossil erhaltungsfähig gewesen wären. 1870 konnte nun Billings an einem untersilurischen †Asaphus platycephalus gegliederte Fußpaare beschreiben, und heute kennt man besonders durch die Studien von Walcott und Beecher die Extremitäten von 2 (oder 4?) kambrischen und 5 untersilurischen Arten. Die meisten Details sind von dem untersilurischen †Triarthrus Becki aus dem Uticaschiefer von Rome, New York, durch Beecher bekannt geworden.

Unter dem Cephalon inseriert neben dem Hypostoma ein Paar langer, geißelförmiger, sehr vielgliedriger Antennulae. Hinter dem Hypostoma folgen unter dem Cephalon 4 Paare und unter jedem Rumpf- und Pygi-

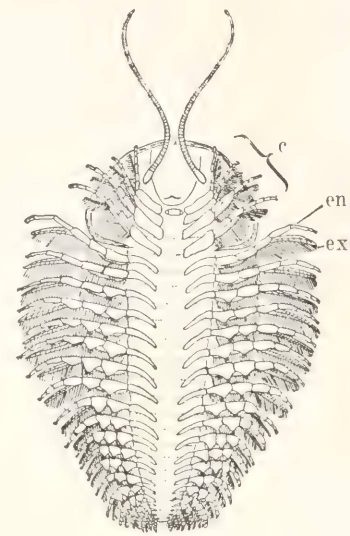


Fig. 26. †Triarthrus Becki Green. Untersilur, Uticaschiefer, Rome, New York. Unterseite mit Rekonstruktion der Gliedmaßen. (c 4 Fußpaare unter dem Kopfschild, en Endopodit, ex Exopodit). Nach Ch. Beecher. Aus v. Stromer.

dialsegment (mit Ausnahme des letzten, durch die nahe dem Umschlagrande liegende Afteröffnung als Analsegment bestimmten) je ein Paar von Spaltfüßen, zu deren Fixierung bei manchen Formen Apodeme unter den Dorsalfurchen des Rückenpanzers nachgewiesen sind. Von einem größeren Protopoditen, der an den 4 oder wenigstens an den letzten 2 Fußpaaren des Cephalon als Kaulade ausgebildet ist, gehen zwei etwa gleichlange Aeste aus: ein sechsgliedriger, schlanker Endopodit und ein noch schlankerer Exopodit, der aus einem längeren proximalen Gliede und einem vielgliedrigen Distalteil besteht; der Hinterrand des Exopoditen ist dicht mit langen Borsten besetzt. Ueber die Ausbildung der Kiemen ist nichts Sicheres bekannt. Walcott konstruierte sie früher als feine Schläuche; an einem fraglichen Trilobiten (†Marella) aus dem Mittelkambrium von Britisch-Kolumbien glaubt er jetzt große, blattförmige Kiemen zu sehen.

Auffallend ist die geringfügige Differenzierung der Füße. Sie beschränkt sich auf die Ausbildung von Kauladen unter dem Kopfschild, und bei †Triarthrus und †Trinucleus darauf, daß die proximaleren Glieder des Endopoditen, je weiter nach

hinten um so mehr plattig ausgebildet sind und dadurch Phyllopodenfüßen ähnlich werden.

Nach einem Präparat von †Ptychoparia striata (Mittelkambrium, Böhmen) meint Jaekel im Gegensatz zu Beecher nachweisen zu können, daß der Protopodit nicht ein einheitliches Stück sei, sondern aus 3 Gliedern bestanden hätte, deren „Steinkerne“ Jaekel präpariert zu haben glaubt. Beecher sieht in den die drei Glieder trennenden Rinnen an Jaekel's Präparat Andeutungen von Apodemen des Ventralintegumentes und findet bei †Triarthrus auf der Unterseite analoge Verhältnisse durch divergierende Falten des Ventralinteguments angedeutet. Der Auslegung Jaekels stehen Schwierigkeiten entgegen, welche sich für die Steinkernbildung von Fußgliedern aus dem grobkörnigen Sediment ergeben, in welchem die †Ptychop. striata in Böhmen vorkommt.

e) Gliederung des Trilobiten-Cephalon. Von Wichtigkeit ist die Zahl der Anhänge unter dem Cephalon für die Feststellung der Segmente, die zum Cephalon vereinigt sind. Beecher homologisierte die fünf Anhangspaare mit 1. der Antennula, 2. Antenne, 3. Mandibel, 4. Prämaxille, 5. Maxille der Eucrustacea. Jaekel zählt 1. Antenne, 2. Mandibel, 3. Prämaxille, 4. Maxille, 5. Maxilliped; die Antennula fehlt nach Jaekel. Die fünf Anhangspaare beweisen zunächst nur, daß fünf hintere Segmente im Kopfschild der Trilobiten verschmolzen sind, welchen auf der Oberseite entsprechen der Nackenring und die davorliegenden gewöhnlich 4 Segmente der Glabella. Der Frontallobus der Glabella mit der Augenleiste und dem Palpebrallobus entspräche dem Antennulasegment der Unterseite. Davor wäre dann noch zu zählen das Augensegment. Beecher und Jaekel zählen das Hypostom als weiteres besonderes Segment, und Jaekel nimmt ein anhangloses „Antennula“-segment an. Beecher kommt also zu 7 Segmenten, Jaekel zu 8, Walcott neuestens zu 7 Segmenten, die im Cephalon der Trilobiten enthalten seien. Akzeptiert man Jaekels Homologisierung der Anhänge des Cephalon, so würde das hinterste Spaltfußpaar als Maxilliped den Nackenring als ein erst spät zum Cephalon addiertes Rumpfsegment stempeln; bei den altertümlichen †Mesonacinen ist in der Ausbildung des Nackenringes mit einem zugehörigen Stachel am Hinterrande der Wangen eine phyletisch späte Verschmelzung dieses letzten Segmentes mit dem Cephalon recht deutlich ausgedrückt.

Ohne hier auf das Für und Wider der verschiedenen Versuche, die Glieder des Trilobitencephalon mit den Kopfsegmenten der Eucrustacea zu homologisieren, näher eingehen zu können, seien einige dieser Versuche hier tabellarisch nebeneinander gestellt:

Cephalon der Eucrustacea	Segmentierung des Trilobitencephalon nach Beecher:	Walcott:	Jaekel:
	1. Hypostoma	1. Randsaum + Hypostoma	1. Hypostoma
1. Augensegment	2. Rostrum+Auge	2. Augensegment	2. Rostrum + Auge
		?	3. (Antennula)
2. Antennula	3. Antennula	3. Frontallobus d. Glab. + Augenleiste u. Palpebrallobus	4. Antenne
3. Antenne	4. Antenne	4. 1. Seitenlobus d. Glabella	5. Mandibel
4. Mandibel	5. Mandibel	5. 2. ,, ,, ,,	6. Prämaxille
5. Prämaxille	6. Prämaxille	6. 3. ,, ,, ,,	7. Maxille
6. Maxille	7. Maxille	7. Nackenring	8. Maxilliped

f) Ueber die innere Organisation der Trilobiten ist sehr wenig bekannt; Spuren des Intestinalkanals wurden von Volborth, Beyrich, Barrande, Walcott nachgewiesen. Hinter und über dem Hinterrande des Hypostoma lag die von den Kopffüßen umstandene Mundöffnung. In der Glabella lag der umgebogene und hier zu einem Oesophagus und Magen erweiterte Darm, von dem hier die „Leberschläuche“ (s. S. 776) abzweigten. Als dünnes Rohr zog der Enddarm unter der Rhachis zum Pygidium, auf dessen Unterseite er dicht vor dem Umschlag des Hinterrandes in der Afteröffnung ausmündete.

B. Ontogenie.

Durch Barrande, Beecher, Ford, Matthew, Walcott ist die Entwickelung einer erheblichen Anzahl von Trilobiten (†Sao, †Ptychoparia, †Triarthrus, †Agnostus, †Trinucleus, †Dalmania, †Olenellus, †Elliptocephala u. a.) bekannt geworden; sie spielte sich als einfache progressive Metamorphose ab.

In kleinen, ± kugeligen Körperchen glaubte Barrande Eier von Trilobiten zu sehen. Das erste, sicher deutbare Entwickelungsstadium ist die von Beecher dem Nauplius gleich erachtete, doch wohl frei schwimmende Protaspis: ein kleiner, 0,5 bis 0,75 mm messender, kreisförmiger bis ovaler Schild, mit deutlich abgegrenzter Rhachis. Die Protaspis entspricht dem Cephalon und meist auch dem Pygidium der erwachsenen Formen; die beiden Teile sind aber noch nicht getrennt. Im Laufe verschiedener Häutungen wird zuerst das

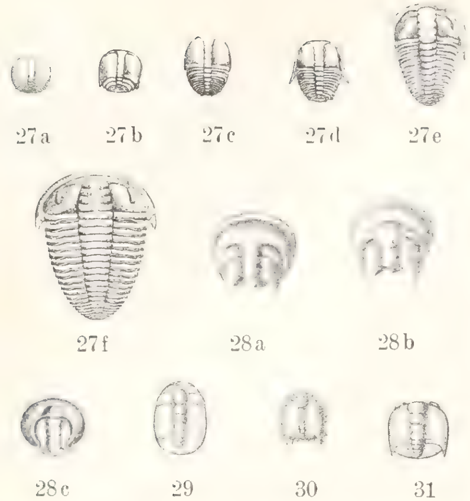


Fig. 27 bis 31. Entwickelungsstadien einiger †Trilobiten. 27. †Sao hirsuta Barr. (†Ptychoparinae). Mittelkambrium; Teirovic, Böhmen. (a 1. Stadium, ungeteilte Protaspis, Länge 0,66 mm; b 2. Stadium, Cephalon und 3 verschmolzene Segmente, Länge 0,75 mm; c 4. Stadium, Cephalon, 2 freie, 4 verschmolzene Segmente, Länge 1,50 mm; d 5. Stadium, Cephalon, ganz schmale lose Wangen mit Wangenstacheln, 3 freie, 3 verschmolzene Segmente, Länge 1,60 mm; e 11. Stadium, Cephalon mit schmalen losen Wangen, Augenhügeln, vorn deutlich abgegrenzter Glabella, 9 freie Rumpfsegmente, 4 verschmolzene Segmente, Länge 3 mm; f 19. Stadium, breite Form, Cephalon mit definitiv gegliederter Glabella, mit breiteren losen Wangen, 17 freie Rumpfsegmente, 2 Pygidialsegmente [definitive Segmentzahlen], Länge 6,5 mm.) Nach Barrande. 28. †Elliptocephala asaphoides Emm. (†Mesonacinae). Unterkambrium; Troy, New York. (a frühestes beobachtetes Stadium, Länge 0,8 mm, „Augenleiste" und Palpebrallobus noch nicht vom Stirnlobus der Glabella getrennt, feste Wangen segmentiert und in einen Stachel auslaufend; b späteres Stadium, Länge 1,75 mm, Augenleiste und Palpebrallobus vom Stirnlobus der Glabella abgesetzt; c Stadium von 1 mm Länge mit Wangenstachel, Hinterrandstachel und nicht mehr segmentierten festen Wangen, mit kleinem Pygidium.) Nach Walcott. 29. †Triarthrus Becki Green (†Ptychoparinae). Untersilur; Rome, New York. (Protaspis mit breiten Augenleisten neben dem Stirnlobus der Glabella, mit Andeutung eines 2gliederigen Pygidiums. $^{15}/_{1}$.) Nach Beecher. 30. †Acidaspis tuberculata Conr. (†Acidaspidae). Unterdevon; Albany Co., New York. (Jugendstadium mit Andeutung randlicher Augenhügel, mit gestacheltem Rand des Cephalon, mit kurzem, ? noch nicht getrenntem Pygidium. $^{7}/_{1}$.) Nach Beecher. 31. †Dalmania socialis Barr. Untersilur; Böhmen. (Erstes bekanntes Jugendstadium, mit randlichen Augenhügeln am Cephalon, mit kurzem, noch nicht getrenntem Pygidium. $^{10}/_{1}$.) Nach Barrande. Aus Beecher.

Pygidium abgeschnürt. Nach und nach schalten sich zwischen dieses und das Cephalon die Rumpfsegmente. Sobald deren für die Art charakteristische Zahl erreicht ist, findet bei weiteren Häutungen nur noch Vergrößerung des Panzers statt. Die Rhachis der Protaspis zeigt deutlich die Glabellagliederung in 5 Abschnitte, und bei den †Mesonacidae ist auch der innere Pleurenteil der Protaspis segmentiert (Fig. 28). Bei manchen ist auf der Protaspis die „Augenleiste" in deutlicher Verbindung mit dem vordersten Glabellasegment zu erkennen. Auf der Protaspis der †Mesonacidae ist sie als halbkreisförmiger, anfangs von dem Frontalsegment der Glabella nicht abgesetzter Wulst angelegt; über die Entwickelung des Augensegments ist hier noch nicht genügendes bekannt. In den ersten Stadien der meisten kambrischen Trilobiten (†Olenidae) sind noch keine Augenhügel vorhanden, sie treten erst später am Vorder-Seitenrande auf und wandern mit der Gesichtsnaht gegen die Mitte des Cephalon. Die Seitenteile des Augensegments (freie Wangen mit Sehfläche) werden also auf der Unterseite des Cephalon angelegt, wandern dann auf- und rückwärts. Bei einzelnen silurischen Formen sind die Augenhügel auch schon auf der Protaspis ausgebildet; sie stehen hier außen am Rande und wandern dann wie bei den kambrischen †Olenidae gegen die Mitte hin.

C. Lebensweise.

Trilobiten kennt man nur aus marinen Gesteinen; sie waren ausschließlich Meeresbewohner. Der Bau ihrer Extremitäten — wenn die Befunde an †Triarthrus Becki als allgemein geltende Norm angenommen werden — würde sie ebenso zum Kriechen wie zum Schwimmen eignen. Die äußerst geringfügige Differenzierung der Füße in den verschiedenen Körperregionen weist mehr auf Kriechtiere hin. Nach der vielfach zu beobachtenden Unempfindlichkeit gegenüber Faciesdifferenzen (†Paradoxides-Reste sind z. B. in feinstkörnigem Tonschiefer wie in groben Konglomeraten Böhmens gefunden, †Calymmene ist aus allen Facies des Silur bekannt) würden sie als Schwimmtiere zu deuten sein.

Die großen Formverschiedenheiten der Trilobitenkörper beweisen die Unmöglichkeit, alle Trilobiten als biologisch gleich zu bewerten. Wir verdanken L. Dollo den ersten klugen Versuch, aus verschiedenen Körperformen auf verschiedene Lebensgewohnheiten der Trilobiten zu schließen; v. Staff und Reck, Wedekind haben auf der von Dollo gegebenen Basis weiter gebaut.

Unter den Trilobiten gab es kriechende,

im Schlamm wühlende Bodenbewohner: Formen mit flachem Körper, mit scharfem, breitem Randsaum des Kopfes und auch mit ± langen Wangenstacheln, mit nahe der Glabella liegenden Augen und mit meist kleinem Pygidium sind so zu deuten (†Holmia, viele †Olenidae, †Harpes, †Trinucleus). Aehnliche Formen, aber mit stachelartigem Pygidium (†Olenellus) oder langstacheligen letzten Pleuren (†Nevadia, †Paradoxides e. p., †Ctenopyge) oder mit langem Stachel auf einem der letzten Rhachissegmente (†Paedeumias), mit zugespitztem (†Megalaspis, †Homalonotus) oder in einen Endstachel auslaufendem Pygidium (†Dalmania e. p.) bewegten sich wie Limulus „stachelnd" auf dem Boden. Typen mit gewölbterem Körper, mit dem Rande genäherten Augen, mit größerem ganzrandigem Pygidium, dessen Umriß dem des Cephalon ähnlich wird, waren Schwimmformen (viele †Proetus, †Phillipsia, †Calymmene, †Asaphus, †Illaenus, †Agnostus). Zum Teil schwammen sie wohl durch Klappen des Schwanzschildes, und mindestens manche waren Rückenschwimmer wie †Aeglina (s. Fig. 47), wo die Riesenaugen weit auf die Unterseite des Kopfes greifen. Typen mit vielen, langen Stachelfortsätzen, wie †Acidaspis (Fig. 51) deuten Staff und Reck als Schwebeformen. Verschiedene Differenzierungen der Form zeigen, daß selbst in einer Gattung Anpassung an verschiedene Lebensweisen vorkam. Uebrigens läßt nicht jede Trilobitenform den Schluß auf ganz bestimmt spezialisierte Lebensweise zu.

Aus dem Besitz und der Größe der Augen kann auf verschiedene Meerestiefen geschlossen werden, die die Trilobiten bewohnten; dabei werden aber die blinden Formen mehr als Schlammwühler denn als Bewohner lichtloser Tiefen zu deuten sein.

Die Nahrung der Trilobiten wird aus Kleinorganismen des Wassers und des Bodenschlammes bestanden haben.

Ein Schutzmittel für die Anhänge der Unterseite besaßen die Trilobiten in dem Einrollungsvermögen. Je nach der Segmentzahl konnten sie ihren Körper kugelig einrollen, oder scheibenförmig zusammenklappen. Den meisten kambrischen Trilobiten und einigen anderen wird gewöhnlich das Einrollungsvermögen abgesprochen, denn man hat sie fast nur gestreckt gefunden; der Bau ihrer Pleurotergite, ohne Gleitflächen, gestattete nicht, ihre Körper post mortem in eingerolltem Zustande zu erhalten.

D. Systematische Stellung.

Bau und Segmentierung des Körpers, der Besitz von präoralen Antennulen und gegliederten Spaltfüßen, die Entwickelung aus der dem Nauplius vergleichbaren Protaspis sichern den Trilobiten den Crustaceencharakter. Die Inkonstanz in der auf 20 bis über 40 zu schätzenden Segmentzahl macht sie den Entomostraken ähnlich. Unter diesen lassen allein die Phyllopoden, insbesondere die Apodiden, bestimmtere Vergleichsmomente mit den Trilobiten erkennen, wie Cromw. Mortimer das schon 1753 beobachtete, und wie es seither mehrfach von Burmeister, Bernard, Beecher betont wurde. Die Uebereinstimmungen mit Apus (zum Teil auch mit den Branchipodiden) liegen in der großen Zahl der Körpersegmente, in dem bei vielen †Mesonaciden (und bei †Marella) nicht zu einem größeren Pygidium verschmolzenen letzten Segmente, im Besitz des Hypostoma und in geringfügigerem Maße auch in den zum Teil blattfußähnlichen Endopoditen bei †Triarthrus. Aber, wenn man auch die Dreigliederung des Trilobitenkörpers in Rhachis und Pleuren vernachlässigt, so zeigen doch die Phyllopoden speziell die Apodiden erhebliche Unterschiede und eine ganz wesentlich anders gerichtete, vorgeschrittenere Spezialisierung als die Trilobiten, so in der Ausbildung ihres Rückenschildes (vgl. †Protocaris-Apus, †Naraoia, †Dipeltis), in Form und Lage der paarigen Augen, im Besitz des Naupliusauges, in der nicht unwesentlich anderen Form der Kopfanhänge, im Fehlen von Abdominalfüßen. Wenn verwandtschaftliche Beziehungen zwischen Apus und den Trilobiten existieren, so können beide nur auf gleiche, annelidenähnliche Vorfahren zurückzuführen sein. Die Scheidung der Trilobiten von den Apodiden muß weit zurück in vorkambrischer Zeit liegen; denn im Unterkambrium schon steht der Apodide †Protocaris scharf getrennt neben den hier bereits vielfältigst differenzierten Trilobiten.

Die mehrfach betonte Aehnlichkeit in der Körperform und Einrollungsart mancher †Trilobiten und Isopoden ist lediglich als Homöomorphie zu bewerten:

†Homalonotus	∾ †Cyclosphaeroma
†Tontoia, †Mollisonia, †Aeglina	∾ †Urda
†Lichas	∾ Serolis

Bei den Isopoden ist, abgesehen von dem ganz anderen Bau des Kopfschildes und der Spezialisierung der Extremitäten die Fixierung der Segmentzahl höchstwahrscheinlich schon lange vor devonischer Zeit an Festlandsgewässer bewohnenden Formen vor sich gegangen; irgendwelche Verwandtschaftsbande mit Trilobiten — wie sie z. B. Steinmann annimmt — lassen sich nicht beweisen.

Von allen bekannten Crustaceen stehen die Trilobiten so weit entfernt, daß sie am richtigsten als besondere Unterklasse den übrigen Krustern gegenübergestellt werden. Sie sind ein sehr alter, in manchem besonders

primitiver, isolierter, ausgestorbener Ast des Crustaceenstammes. Weder andere Crustaceen noch Insekten (Handlirsch), Arachnoideen oder gar Fische (Steinmann) sind als Abkömmlinge der Trilobiten zu beweisen.

(Ueber die Beziehungen zu den Xiphosuren und †Gigantostraken vgl. die betr. Artikel.)

E. Systematik und Stammesgeschichte.

Unter Berücksichtigung aller morphologischen Momente und des stratigraphischen wie geographischen Vorkommens lassen sich die Trilobiten ziemlich leicht in eine größere Anzahl von Gattungen (man unterscheidet über 200 Gattungen und Untergattungen mit etwa 2000 Arten) und diese in mehrere Familien ordnen, wie Barrande, Salter und Fr. Schmidt das ausgezeichnet durchführten. Sehr schwierig aber ist es, die natürlichen Zusammenhänge der Familien untereinander festzustellen. Kein in dieser Hinsicht unternommener Versuch hat zu befriedigendem Ergebnis geführt. Soviel wertvolles auch in den Systemen von Quenstedt (nach der Zahl der Rumpfsegmente), Dalman, Goldfuß (nach Form und Vorkommen der Augen), Burmeister, Milne Edwards (nach dem Einrollungsvermögen), Barrande (nach der Beschaffenheit der Pleuren) gegeben ist, sie tragen den natürlichen Verbindungslinien keine Rechnung. Beecher glaubte 1897 ein natürliches System auf ontogenetischer und morphologischer Basis gegeben zu haben. Die Ontogenie spielt darin, wie vorläufig für die Trilobitenphylogenie überhaupt, eine recht belanglose Rolle. Beecher unterscheidet wesentlich nach der Ausbildung der Gesichtsnähte 3 Ordnungen:

1. †Hypoparia. Die Gesichtsnähte verlaufen am Rande des Cephalon oder in seiner Nähe über die Wangen, bilden auf der Unterseite des Kopfes ein zusammenhängendes Band. Augen fehlen oder sind als Stemmata unabhängig von den Gesichtsnähten ausgebildet.

Familien: †Agnostidae, †Trinucleidae, †Harpedidae.

2. †Opisthoparia. Die Gesichtsnähte gehen vom Hinterrande des Cephalon aus und schneiden vor den meist vorhandenen, holochroalen Augen den Vorderrand entweder getrennt (dann kann ein Rostralschild auftreten), oder sie stoßen selten vor der Glabella zusammen.

Familien: †Conocoryphidae, †Olenidae, †Asaphidae, †Proetidae, †Bronteidae, †Lichadidae, †Acidaspidae.

3. †Proparia. Die Gesichtsnähte gehen meist von den Seitenrändern, seltener von den Hinterecken aus, vor den holo- oder schizochroalen Augen schneiden sie den Vorderrand entweder getrennt (dann kann Rostralschild und -naht vorhanden sein), oder sie stoßen vor der Glabella zusammen.

Familien: †Calymmenidae, †Encrinuridae, †Cheiruridae, †Phacopidae.

Gegen die „Natürlichkeit" dieses, jetzt von den meisten, namentlich amerikanischen, Autoren angenommenen Systems erhob Pompeckj Einspruch. Einigermaßen natürlich ist nur die Ordnung †Opisthoparia, wennwohl auch für diese weder eine einzige Wurzel zu konstatieren, noch die genetische Verbindung namentlich einiger silurischer Familien klargestellt ist. Von den †Hypoparia sind die †Agnostidae eine ganz isolierte und besonders spezialisierte Reihe, deren unbekannte Ahnen wohl mit †Opisthopariern aus gleicher Wurzel entstammen mögen. Die †Trinucleidae und †Harpedidae sind je auf besondere opisthopare Ahnformen zurückzuführen, haben mit den †Agnostidae nichts zu tun. Von den †Proparia schließen sich die †Calymmenidae aufs engste an manche †Olenidae an, sie stehen aber vollkommen getrennt von den 3 übrigen Familien. Diese wieder, die †Encrinuridae, †Cheiruridae, †Phacopidae, lassen sich nicht als untereinander direkt verwandt beweisen; sie mögen aus besonderen Wurzeln in den †Opisthoparia hervorgegangen sein.

Gürich skizzierte ein etwas abweichendes System der Trilobiten, dem manche natürlichere Züge eigen sind. Er trennte nach der geringeren oder größeren Zahl der Rumpfsegmente Oligomeria von Pliomeria, betonte dann die Größenverhältnisse zwischen Kopf- und Schwanzschild (Iso-, Hetero-, Micro-, Macropygia) und schließlich wie Beecher auch den Verlauf der Gesichtsnähte.

Die Schwierigkeit für ein natürliches System der Trilobiten liegt darin, daß schon im Unterkambrium wenigstens 4 (? 5) ganz verschieden gerichtete Stammlinien, verschieden weit gegangener Spezialisierung nebeneinander stehen, deren vorkambrische Entwickelung unbekannt ist[1]). Dazu kommt, daß später eine ganze Anzahl von Typen unvermittelt auftauchen, deren Verbindung mit den älteren Stammlinien wahrscheinlich, aber vorläufig unbeweisbar ist (z. B. †Marella, †Tontoia, †Mollisonia, †Burlingia Walc. u. a. m.).

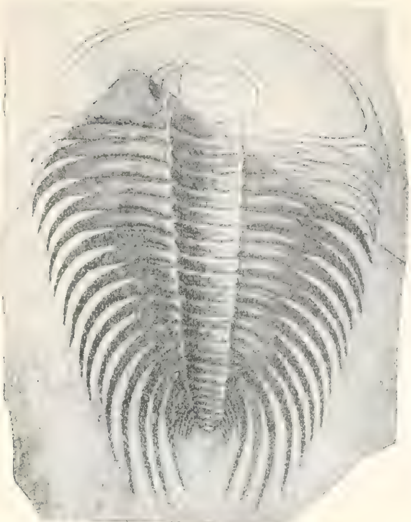
Die 4 (5) altkambrischen Reihen sind:

1. †Mesonacidae (Unterkambrium bis (?) Untersilur) mit sehr großem halbkreisförmigem Kopfschild, ganz kleinem Pygidium ohne oder mit wenig entwickelten Pleuren, mit 24 bis 11 außen zugespitzten Rumpfsegmenten. Die unterkambrischen †Mesonacinae (†Nevadia Walc. Fig. 32, †Mesonacis Walc. Fig. 33, †Elliptocephala Emm., †Holmia Matth. Fig. 35, †Olenellus Bill. Fig. 34 u. a.) haben keine Facialsutur. An sie schließen sich Formen mit opisthoparen Gesichtsnähten an: †Zacanthoides, Redlichia Walc., † Olenopsis Men. und die jüngeren †Paradoxinae Fig. 36 (Mittelkambrium), vielleicht auch †Remopleurides Portl. (Untersilur) und einige Formen mit größer werdendem Pygidium (†Albertella Walc.).

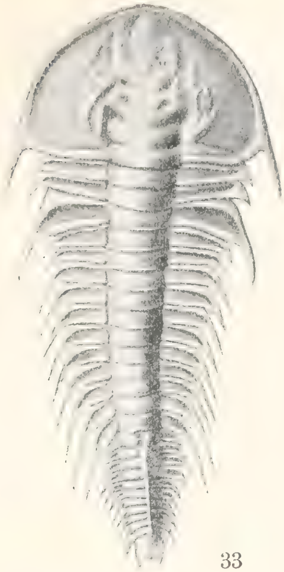
2. †Olenidae (Unterkambrium bis Untersilur) mit großem Kopfschild mit opisthoparen Gesichtsnähten, mit 17 bis 9 (6) Rumpfsegmenten, mit meist kleinem ± gerundet-dreiseitigem Pygidium.

a) †Ptychoparinae (Unterkambrium bis

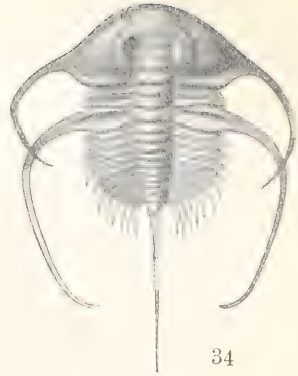
[1]) Aus dem Algonkium N.-Amerikas erwähnt Walcott ein kleines, nichtssagendes Trilobitenfragment.



32



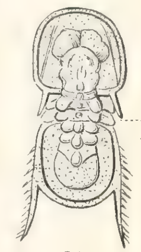
33



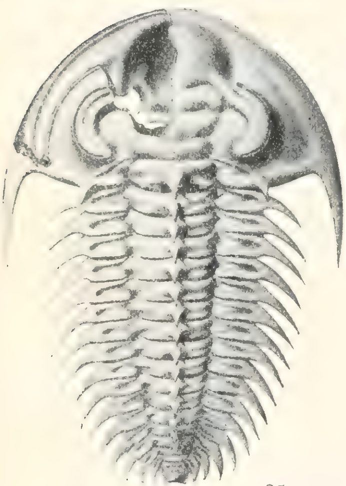
34



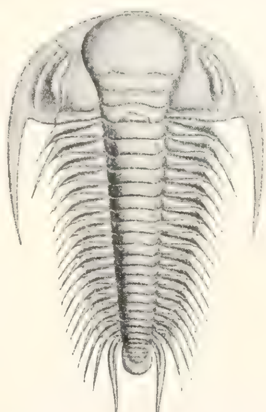
37



38



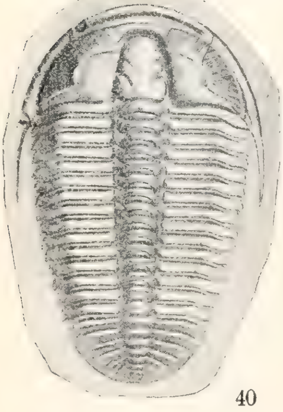
35



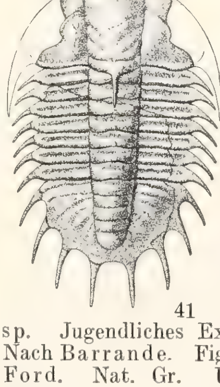
36



39



40



41

Typen kambrischer †Trilobiten.
Fig. 32 bis 36. †Mesonacidae. 32. †Nevadia Weeksi Walc. ½ nat. Gr. (Kopfschild nach einem anderen Stücke restauriert). Unterkambrium; Silver Peak, Nevada. Nach Walcott. 33. †Mesonacis vermontana Hall sp. ³/₄ nat. Gr. Unterkambrium; Georgia, Vermont. Nach Walcott. 34. †Olenellus Fremonti Walc. Nat. Gr. Unterkambrium; Highlandrange, Nevada. Nach Walcott. 35. †Holmia Kjerulfi Linnarss. sp. 1½ nat. Gr. Rekonstruktion; die linke Seite des Kopfschildes ist zum Teil aufgebrochen, um die Innenseite des Hypostoms, den Umschlag und eine erhöhte Linie (Naht?) zu zeigen. Unterkambrium; Tomten in Ringsaker, Norwegen, Nach Holm aus Walcott. 36. †Paradoxides bohemicus Boeck. sp. Jugendliches Exemplar, nat. Gr. Mittelkambrium; Jinec, Böhmen, Nach Barrande. Fig. 37, 38. †Agnostidae. 37. †Microdiscus speciosus Ford. Nat. Gr. Unterkambrium; Washington Co., New York. Nach Walcott aus Dacqué. 38. †Agnostus granulatus Barr. Mittelkambrium; Skrej, Böhmen. Nach Barrande aus Zittel. Fig. 39. †Conocoryphinae. †Conocoryphe Sulzeri Schloth. sp. Nat. Gr. Mittelkambrium; Jinec, Böhmen. Nach Barrande, lose Wangen ergänzt. Fig. 40. †Ptychoparinae. †Ptychoparia striata Emmr. sp. Natürliche Größe. Mittelkambrium; Jinec, Böhmen. Nach Barrande. Fig. 41. †Dicellocephalidae. †Olenoides Curticei Walc. ½ nat. Gr. Mittelkambrium; Coosa Valley, Georgia. Nach Walcott.

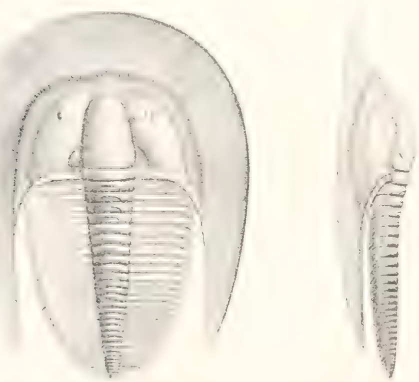
Untersilur) mit Augenhügeln; holochroale Sehflächen sind zum Teil nachgewiesen. Hierher die Mehrzahl der kambrischen, in verschiedene Reihen zu ordnenden Gattungen (†Ptychoparia Corda Fig. 40, †Ellipsocephalus Zenk., †Agraulos Corda, †Olenus Dalm., †Peltura M.-Edw., †Sphaerophthalmus Ang., †Sao Barr. Fig. 27, †Ellipsocephalus Zenk., †Protolenus Matth., †Euloma Ang., †Bavarilla Barr., †Triarthrus Green und zahlreiche andere).

b) (3) †Conocoryphinae (Unterkambrium bis Untersilur) ohne Augenhügel, freie Wangen ganz schmal (†Conocoryphe Fig. 39, †Ctenocephalus Corda, †Erinnys Salt., ?†Shumardia Bill.).

Die direkte genetische Zusammengehörigkeit der †Ptychoparinae und †Conocoryphinae ist noch nicht erwiesen.

3. (4) †Dicellocephalidae (Unterkambrium bis Tremadoc) mit großem Kopfschild, opisthoparen Gesichtsnähten; Rumpf aus > 10 bis 7 Segmenten, Pygidium groß, meist etwa halbkreis- bis palmfächerförmig, ganzrandig oder gezackt (†Olenoides Meek Fig. 41, †Neolenus Walc., †Ogygiopsis Walc., †Dicellocephalus Ow., †Dicellocephalina Brögg., ? †Anomocare Ang., †Dolichometopus Ang. und viele andere, deren Zugehörigkeit zweifelhaft ist).

4. (5) †Agnostidae (Unterkambrium bis Untersilur). Kleinwüchsig, Kopf- und Schwanzschild von fast gleicher Größe und gleichem ± ovalem Umriß, ohne Augenhügel, ohne Gesichtsnähte; Rumpf aus 3 (†Microdiscus Emm. Fig. 37) oder 2 Segmenten (†Agnostus Brgt. Fig. 38). Nach einer von G. Matthew beschriebenen Protaspis eines †Microdiscus mögen sie in weit zurückliegender Zeit mit den †Olenidae stammeseins gewesen sein.



A B

Fig. 42. †Harpes ungula Sternb. sp. 1½ nat. Gr. Obersilur; Dlouha hora b. Beraun, Böhmen. A von oben, B von der Seite. Nach Barrande.

Von diesen 4 (5) Familien sind die †Mesonacidae die primitivsten, die †Agnostidae die bei weitem spezialisiertesten. Beide haben keine weiteren Stammlinien abgegeben.

Die †Conocoryphinae setzen sich fortin den

5. (6) †Harpedidae (Tremadoc bis Devon) mit riesigem Kopfschild, dessen breiter Randsaum, in große Wangenhörner ausgezogen, mit Grübchenreihen verziert ist. Glabella schmal, hochgewölbt; Stemmata auf den Wangen. Gesichtsnaht am Außenrand verlaufend, Rumpf aus 29 bis 25 Segmenten; Pygidium sehr kurz, breit (†Harpes Goldf. Fig. 42, ? †Harpides Beyr.).

Von den †Olenidae (†Ptychoparinae) sind direkt abzuleiten die

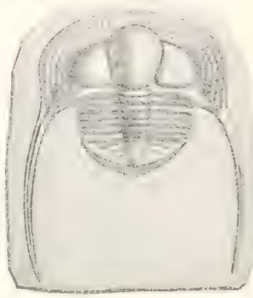
6. (7) †Calymmenidae — Fig. 1, 6 — (durch †Bavarilla und †Pharostoma Barr.) Silur-Unterdevon, und

7. (8) die †Homalonotidae — Silur, Devon — (durch †Neseuretus Hicks), bei beiden gehen die Gesichtsnähte von den Hinterecken aus.

Weiter sind von den †Olenidae abgezweigt die

8. (9) †Trinucleidae (Tremadoc bis Untersilur). Augenlos werdende Formen mit großem Kopfschild, hochgewölbter Glabella, 8 bis 5 Rumpfsegmenten und meist kurzem, breit dreiseitigem Pygidium. †Orometopus Ang.

Fig. 43. †Trinucleus ornatus Barr. Rechts ist ein Teil des Randsaums erhalten, von dem sonst nur der Abdruck der Unterseite sichtbar ist. Nat. Gr. Untersilur; Trubin b. Beraun, Böhmen. Nach Barrande.



(Tremadoc) noch mit Augenhügeln, Augenleisten und opisthoparer Facialsutur mag auf der einen Seite zu dem blinden †Ampyx Dalm. führen, auf der anderen zu †Dionide Barr. und †Trinucleus Goldf. — Fig. 43 — (mit breitem, von Grübchensystemen verziertem Randsaum, zum Teil mit Stemma auf den hochgewölbten Wangen, mit randlich verlaufender Facialsutur).

9. (10). Ebenfalls an die †Olenidae (†Ptychoparinae) sind die ungemein artenreichen

Fig. 44. †Arethusina Konincki Barr. 1½ nat. Gr. Obersilur; Wohrada, Böhmen. Nach Barrande.



†Proetidae (Silur bis Perm) anzuschließen, mit ovalem Körper, mit anfangs gerundet dreiseitigem, später groß werdendem parabolischem Pygidium. Die Glabella ist schmal, ± parallelseitig mit allmählich reduzierten Seitenfurchen. Augenhügel noch zum Teil mit Augenleiste verbunden (†Arethusina Barr.), Gesichtsnähte opistho-

par. Rumpf mit 22 bis 8 Segmenten (†Arethusina Barr. Fig. 44, †Cyphaspis Burm., †Proetus Stein., †Phillipsia Portl. Fig. 45, †Dechenella Kays., †Anisopyge Girty., †Griffithides Portl. †Pseudophillipsia Gemm.).

10. (11) und 11. (12). Die formenreichen, im Tremadoc beginnenden silurischen †Asaphidae

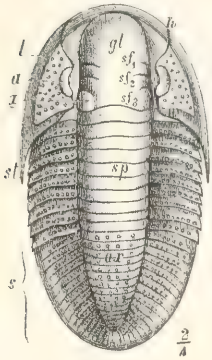


Fig. 45. †Phillipsia gemmulifera Phill. sp. a Auge, ax, sp Rhachis, gl Glabella, l Randsaum, nn Gesichtsnaht, s Schwanzschild, sf_1 bis $_3$ Seitenfurchen der Glabella, st Wangenstachel, x hinterster Seitenlobus der Glabella. Unterkarbon; Kildare, Irland. Aus Steinmann.

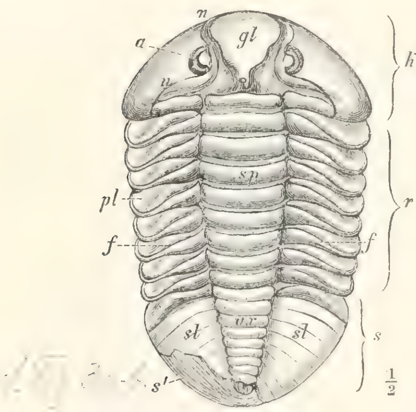


Fig. 46. †Asaphus expansus L. sp. K Kopfschild (a Auge, gl Glabella, nn Gesichtsnaht), r Rumpf (pl Pleuren mit Furche f, sp Rhachis), s Schwanzschild (ax Rhachis, sl Pleurenteil, s' Umschlag). Untersilur; Christiania, Norwegen. Aus Steinmann.

A B

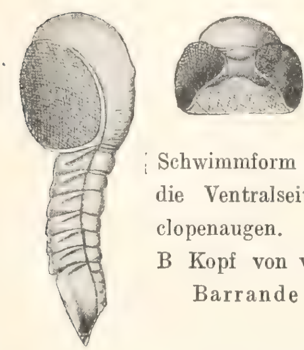


Fig. 47. †Aeglina prisca Barr. Untersilur; Böhmen; ca. nat. Gr. Schwimmform mit weit gegen die Ventralseite greifenden Cyclopenaugen. A von der Seite, B Kopf von vorn unten. Nach Barrande aus Dacqué.

(†Niobe Ang., †Ogygia Brgt., †Megalaspis Ang., †Asaphus Brgt., Fig. 46, †Ptychopyge Ang., †Isotelus Dek., †Symphysurus Goldf., †Nileus Dalm., ? †Aeglina Barr. Fig. 47 u. a. m., wahrscheinlich mehreren, getrennten Stammreihen angehörend) mit opisthoparen, vor der Glabella zusammenstoßenden Gesichtsnähten, mit schwach bis gar nicht gegliederter und häufig undeutlich begrenzter Glabella, mit 8(—6) Rumpfsegmenten, mit großem Pygidium, sind wohl von den †Dicellocephalidae abzuleiten.

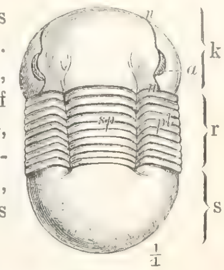


Fig. 48. †Illaenus angustiformis Holm. k Kopfschild (a Auge, nn Gesichtsnaht), r Rumpf (pl Pleuren, sp Rhachis), s Schwanzschild. Untersilur; Diluvialgeschiebe, Sadewitz, Schlesien. Aus Steinmann.

Ebenso die mit ihnen (direkt?) verwandten †Illaenidae (†Illaenus Dalm., Fig. 48, †Bumastus Murch. mit Rostralnaht und -schild, mit ganz ungegliederter, vorn nicht begrenzter Glabella und mit allmählich verschwindenden Dorsalfurchen auf den 10 bis 8 glatten Rumpfsegmenten und dem großen ungegliederten Pygidium.

12. (13). Auch die †Bronteidae mit vorn sehr verbreiterter Glabella, mit opisthoparer Facialsutur, mit 10 Rumpfsegmenten und

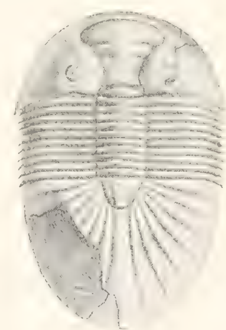


Fig. 49. †Bronteus planus Corda. ca. $^3/_4$ nat. Gr. Der Umschlag unter der rechten Wange und der linken Seite des Schwanzschildes ist freigelegt. Obersilur; Kozel b. Beraun, Böhmen. Nach Barrande.

großem Pygidium mit ganz kurzer Rhachis (†Bronteus Goldf., Fig. 49, Silur bis Devon), müssen aus den †Dicellocephalidae entstanden sein.

13. (14). Die opisthoparen †Lichadidae (Untersilur bis Devon) mit großem, zu Wangenhörnern ausgezogenem Kopfschild, mit durch Längsfurchen begrenztem und öfters kegel- oder hornförmig vorgestülptem Stirnlobus der breiten Glabella, mit 10 bis 9 gefurchten Rumpfsegmenten und häufig großem, am Rande ± gezacktem Pygidium, mit höckerigen und stacheligen Verzierungen der Schale (†Lichas Dalm. Fig. 4, 50 mit etwa 20 Untergattungen), sind ihrer Herkunft nach unsicher; sie weisen u. a. durch die Größe

des Pygidiums auf †Dicellocephalidae zurück.

14. (15). Die ebenfalls opisthoparen †Acidaspidae (Untersilur bis Devon) mit gewulsteten Pleuren der 10 bis 8 Rumpfsegmente, mit durch

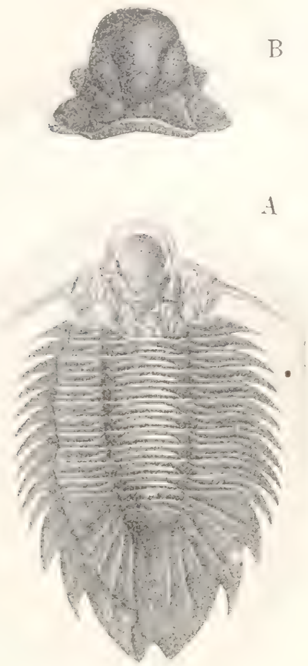


Fig. 50. †Lichas scabra Beyr. A Rückenpanzer; links ist die Schale entfernt, um den Umschlag der Pleuren und seine Skulptur (Terrassenlinien) zu zeigen; Abdruck des Kopfes und des Hypostoma. B Kopfmittelschild, freie Wangen ergänzt. Obersilur; St. Johann b. Beraun, Böhmen. Nach Barrande.

Längsfurchen begrenztem Stirnlobus, neben dem wie bei †Lichas die Seitenloben liegen, mit halbkreisförmigem Pygidium und oft mit ungemein bizarr gestachelter und gedornter Schale und Seitenrändern sind wohl ein früher Seitenast der †Lichadidae, mit denen zusammen sie die spezialisiertesten Formen unter den Nachkömmlingen der †Dicellocephalidae bilden (†Acidaspis Murch., Fig. 51, mit mehreren Untergattungen).

15. (16). †Encrinuridae (Silur), kleine, propare Formen mit meist ± keulenförmiger Glabella mit kurzen Seitenfurchen, Rumpf mit 12 bis 11 Segmenten, Pygidium ± dreiseitig aus sehr zahlreichen Segmenten verschmolzen, Oberfläche meist grob tuberkuliert (†Encrinurus Emmr., †Cybele Lov., †Cromus Barr., †Dindymene Corda).

16. (17). †Cheiruridae (Tremadoc bis Devon), propare Formen, deren durch fast parallele Dorsalfurchen begrenzte Glabella vielfach sehr scharfe Quergliederung zeigt; bei mehreren Gattungen schwillt ihr Frontallobus oder die ganze Glabella kugelig an, dann wird die Quergliederung ± verwischt; meist 11 Rumpfsegmente; Pygidium breit, meist kurz, dreiseitig, mit gezacktem, gestacheltem bis gelapptem Rande (†Cheirurus Beyr., Fig. 7, 52, mit mehreren

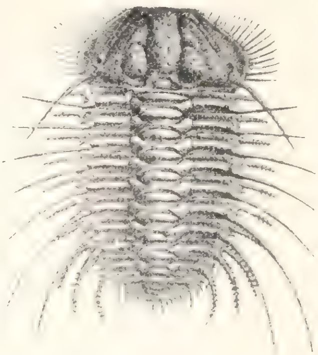


Fig. 51. †Acidaspis mira Barr. Nat. Gr. Schwebeform. Obersilur; Böhmen. Nach Barrande.

Untergattungen, †Placoparia Corda, †Areia Barr., †Amphion Pand., Sphaerexochus Beyr. Fig. 8, †Youngia Lindstr., †Deiphon Barr., †Staurocephalus Barr.) Die †Cheiruridae gemahnen durch ihre ältesten Formen des Tremadoc (†Anacheirurus Salt. u. a.) noch am meisten an †Olenidae (†Ptychoparinae); wie sie mit diesen etwa verbunden sind, ist unklar. Im Mittelkambrium von Nordamerika und im Oberkambrium von Schweden treten ganz

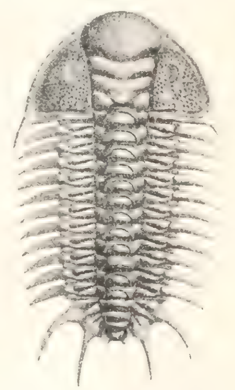


Fig. 52. †Cheirurus Quenstedti Barr. $^3/_4$ nat. Gr. Obersilur; Dlouha hora b. Beraun, Böhmen. Nach Barrande.

isoliert 2 propare Formen auf (†Burlingia Walc., †Schmalenseia Mob.), welche vermutlich weder untereinander noch trotz mancher Aehnlichkeit mit den Cheiruriden mit diesen oder anderen proparen Trilobiten etwas zu tun haben.

17. (18). †Phacopidae (Untersilur bis Devon). Propare Trilobiten mit schizochroalen, aggregierten Augen; Gesichtsnähte vor der Glabella vereinigt; Rumpf mit 11 Segmenten, Pygidium mittelgroß bis sehr groß, ± dreiseitig gerundet bis parabolisch, bei manchen hinten zugespitzt oder in einen Stachel auslaufend, oder mit Randstacheln. Nach der Gliederung der Glabella,

die bei vorgeschritteneren Formen ± verwischt wird, dürften die †Phacopidae aus †Oleniden (†Ptychoparinen) hervorgegangen sein (†Dalmania Emmr. Fig. 9, 53, †Acaste

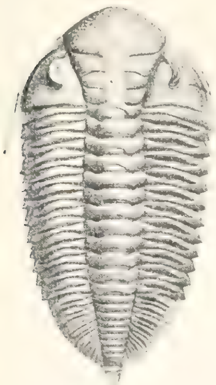


Fig. 53. †Dalmania socialis Barr. $^3/_4$ nat. Gr. Untersilur; Drabow b. Beraun, Böhmen. Nach Barrande.

Goldf., †Cryphaeus Gr., †Chasmops M'Coy, †Pterygometopus F. Schmidt, †Phacops Emmr. Fig. 54, †Trimerocephalus M'Coy u. a. m.).

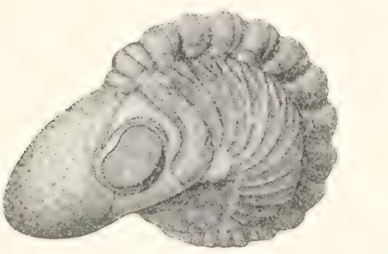


Fig. 54. †Phacops cephalotes Corda. Eingerollt, mit weit vorgestülpter Glabella. Nat. Gr. Mitteldevon; Tetin b. Beraun, Böhmen. Nach Barrande.

Die Aufeinanderfolge morphologisch ähnlicher und geographisch verbundener Trilobiten zeigt, daß die Anfangstypen der Trilobiten Formen mit großem Kopfschild, vielen Rumpfsegmenten, kleinem Pygidium gewesen sein müssen. In verschiedenen Stammreihen wuchs dann das Pygidium auf Kosten der Segmentzahl des Rumpfes und nahm einen, dem des Cephalon ähnlichen, Umriß an. In verschiedenen Richtungen wurde die ursprünglich einfach quer gegliederte Glabella differenziert und die opisthoparen Facialsuturen wurden auf verschiedenen Stammlinien in hypopare resp. in propare umgelagert. Weiter wurden aus Kriechtieren auf verschiedenen Anpassungs- und Umformungswegen sehr viele Trilobiten zu Schwimmtieren z. T, auch zu Schwebeformen umgestaltet.

F. Geologische Verbreitung und Bedeutung.

Die †Trilobiten sind ganz auf das Paläozoikum beschränkt. In erklecklicher Entfaltung stehen sie bereits bei ihrem ersten bekannt gewordenen Auftreten im Unterkambrium da (†Mesonacidae, †Olenidae, †Agnostidae, †Dicellocephalidae). Im Mittel- und Oberkambrium blühen sie mit einer sehr großen Zahl von Gattungen (besonders †Olenidae und †Dicellocephalidae). Unbestritten sind sie im Kambrium die Herren der Meere; sie und die ihnen weit nachstehenden Brachiopoden sind die allein in größerer Zahl erhaltenen Zeugen kambrischer Lebensgemeinschaften. Ihre reichste Entfaltung fällt ins Untersilur; zwar treten die †Olenidae, †Dicellocephalidae und †Agnostidae jetzt zurück, aber alle anderen Trilobitenfamilien sind, zum Teil schon im Tremadoc einsetzend, nun in größter Formenfülle entwickelt. Noch herrschen sie trotz des reicheren Aufblühens der Brachiopoden und Cephalopoden. Merklicher Rückgang setzt im Obersilur ein: die †Trinucleidae, †Agnostidae, †Asaphidae und die meisten †Illaenidae sind ausgestorben, nur die †Calymmenidae, †Encrinuridae, †Phacopidae, †Cheiruridae, †Proetidae sind noch reich entfaltet. Die Cephalopoden und die jetzt auch in die Meere dringenden Fische engten wohl den Trilobiten die Lebensmöglichkeiten ein. Im Devon ein weiteres Zurückgehen. Nur noch die †Proetidae und †Phacopidae kommen häufiger vor. Die übrigen Stämme (†Illaenidae, †Lichadidae, †Encrinuridae) sind erloschen oder sterben im Devon aus (†Calymmenidae, †Homalonotidae, †Bronteidae, †Harpedidae). Aus dem Karbon und Perm sind allein wenige †Proetidae bekannt, deren letzte Arten (von †Phillipsia, †Griffithides, †Anisopyge) im Perm aussterben. Kein Trilobit überschritt die Grenze zum Mesozoikum.

Eine Reihe von Trilobitentypen gibt ausgezeichnete Charakteristika für einzelne Stufen besonders des älteren Paläozoikum, so die †Mesonacinae für das Unterkambrium (Olenellusstufe), †Protolenus an der Grenze von Unter- und Mittelkambrium, †Paradoxides für das Mittelkambrium (Paradoxidesstufe), viele †Ptychoparinae für das Oberkambrium (†Olenus u. a., Olenusstufe), †Euloma, †Ceratopyge, †Niobe für das Tremadoc, †Trinucleus, †Ampyx, †Asaphus s. l. für das Untersilur. Für die folgenden Stufen lassen sich zeitlich enger begrenzte Großgattungen nicht mehr so scharf als kennzeichnend feststellen. Im Kambrium und Untersilur leisten auch eine Anzahl von

Arten vorzügliche Dienste als Leitfossilien für einzelne Zonen; Trilobitenarten spielen hier fast dieselbe Rolle, wie später die Cephalopoden, und wie in der Graptolithenschieferfacies einzelne †Graptolithenarten.

In manchen, namentlich kambrischen Gesteinen kommen Reste von Trilobiten in geradezu ungeheuren Mengen vor, so in kambrischen Schiefern und Stinkkalken Skandinaviens, von China und Korea, in einzelnen Lagen der Tremadocschiefer des Fichtelgebirges u. a. m. Man hat es hier mehr mit Häutungsresten als mit abgestorbenen Tieren zu tun.

Beachtung verdient die Parallelentwickelung mancher Gattungen in verschiedenen Gebieten, so der †Conocoryphinen wie der †Paradoxinen in Europa und im östlichen Nordamerika, ferner die meist geringe geographische Verbreitung der einzelnen Arten und die verschiedene Beteiligung von Trilobitengattungen an der Zusammensetzung gleichaltriger Faunen in verschiedenen Gebieten; letzteres fällt besonders im Mittelkambrium atlantischer und pazifischer Gebiete ins Auge.

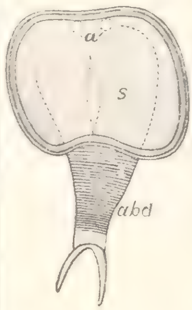
II. Unterklasse: Eucrustacea.
A. Entomostraca.

1. Ordnung Phyllopoda. Unter- und Mittelkambrium; Silur? Devon bis jetzt (s. S. 758. Fig. 83—85).

Unter den lebenden Crustaceen wird gemeinhin der Phyllopodentypus als der den hypothetischen, Anneliden- ähnlichen „Protostraken“ nächstkommende erachtet. Solche Auffassung läßt sich auch paläontologisch bis zu gewissem Maße stützen: Phyllopodenformen gehen bis ins Unterkambrium zurück, bis in die erste Epoche, welche nach den überlieferten Fossilien durch reichlichere Lebensgemeinschaften ausgezeichnet war.

Die Unterordnung der Nothostraca, die Apodidae, wenigstens kann man, wenn auch mit größten Lücken, so weit zurück verfolgen. Ein als †Protocaris Marshi Walc. (Fig. 55) bezeichnetes Fossil aus dem marinen Unterkambrium von Georgia, Vermont, erinnert in seinem Gesamthabitus (gerundet vierseitiges, vorn und hinten leicht gebuchtetes Rückenschild mit Spuren von paarigen Augen [?], mit ca. 30 kurzen Abdominalsegmenten, deren letztes längeres eine grobe Furka trägt) so lebhaft an Apus, daß Bernard direkt von Apus †Marshi sprach. Apus Schäff. selbst ist sonst nur einmal als fossil erwähnt: A. †antiquus Schimp. aus dem Buntsandstein (Trias) der Vogesen.

In jüngster Zeit hat Walcott seine überraschenden Mitteilungen über neue Fossilfunde aus dem Mittelkambrium Britisch-Kolumbiens durch den Bericht über zahlreiche neue Phyllopoden vermehrt, unter denen †Burgessia und †Naraoia Walc. den Nothostraken angehören mögen. Namentlich letztere, deren Rücken von einem kleineren vorderen und größeren hinteren Schilde bedeckt ist, kann von Bedeutung



55



56

Fig. 55, 56. Fossile Phyllopoden (Nothostraca). 55. †Protocaris Marshi Walc. Unterkambrium; Georgia, Vermont, Nordamerika. Nat. Gr. a Andeutungen der Augen, abd vielgliederiges Abdomen mit grober Furka, s Rückenschild. Nach Schuchert aus v. Stromer. 56. †Burgessia bella Walc. Mittelkambrium, Burgess-shale; Burgess Pass, Britisch Kolumbia. 2fach vergrößert (mit Darmtraktus, Leberschläuchen, Thoraxfüßen). Nach Walcott.

sein. Sie ist vielleicht ein Vorläufer der oberkarbonischen Gattung †Dipeltis Pack., welche hinter einem ± parabolischen Kopfschild zwei große Thoraxschilder besitzt. †Burgessia Walc. Fig. 56 (vielleicht auch der Typ einer besonderen Ordnung) fällt durch mächtige Entwickelung der Leberschläuche und durch ein langes, sehr schlankes „Telson“ auf.

Auch anostrake Phyllopoden gehen nach Walcott bis ins Mittelkambrium zurück: Er nennt von Britisch-Kolumbien mehrere Typen: †Opabinia, †Leancholia, †Yohoia, von welchen erstere nach Walcotts Abbildungen (Fig. 57) manche habituelle Uebereinstimmung mit Branchipus zeigt (auffallend ist der sehr kräftige rüsselartige Stirnanhang). Sonst ist nur noch der Abdruck eines vielleicht Branchipus-ähnlichen Tieres aus dem Oligocän der Insel Wight bekannt: †Branchipodites vectensis H. Woodw.

Reichlicher kennt man Reste konchostraker Phyllopoden. Die Gattung Estheria Rüpp. Fig. 58 mit zweiklappigen, durch ihre Zuwachsstreifung der Muschel †Posidonomya gleichend, aber durch netzartige Oberflächenstruktur unterschieden,

läßt sich bis ins Devon (Oldred von Livland, Kaithness, Orkneys) zurück verfolgen und ist in Süß- und Brackwasserbildungen des jüngeren Paläozoikum und der Trias häufig und weltweit verbreitet. Ihr verwandt ist die radialgerippte †Estheriella Weiss (Buntsandstein) und die oberkarbonische †Leaia Jon., über deren konzentrisch gestreifte Schalen zwei grobe Kiele vom Wirbel divergierend nach hinten laufen.

Zweifelhaft ist die Stellung vereinzelter anderer Funde: der Apus-ähnliche Schild von †Lynceites ornatus Goldbg. aus dem Oberkarbon von Saarbrücken wird mit den sonst nicht fossil bekannten Cladoceren verglichen. Die meist kleinen, muschelähnlichen, seitlich komprimierten Formen von †Ribeiria Sharpe und †Ribeirella Schub. und Waag. (Silur; Böhmen, Portugal, England, Nordamerika), mit tiefem Einschnitt am Wirbel des Steinkerns erklären Schubert und Waagen als Apodiden und stellen †Ribeiria als möglichen Apus-Ahnen hin; das ist ebensowenig sicher zu stellen, wie etwa die Leptostrakennatur dieser Dinge.

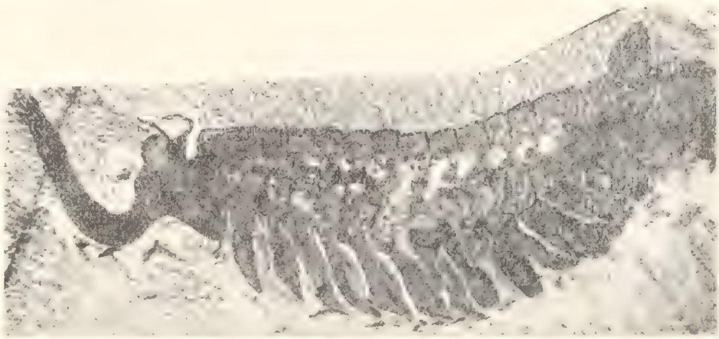


Fig. 57. †Opabinia regalis Walc. (Anostraca). Mittelkambrium, Burgess-shale; Burgess Pass, Britisch Kolumbia. 1½ nat. Gr. Nach Walcott.

Beachtenswert ist das Vorkommen der Phyllopoden: Was aus Kambrium und Silur bekannt ist, wurde in marinen Gesteinen gefunden; das späteren Formationen angehörende ist (mit Ausnahme von †Dipeltis) ebenso wie die lebenden Phyllopoden meist aus nichtmarinen Lebensbezirken bekannt. Ob die erste Entfaltung der Phyllopoden nur dem Meere angehörte, oder ob nicht etwa die kambrischen und silurischen marinen Formen (und die karbonischen †Dipeltis) nur ins Meer gewanderte Seitenzweige des Stammes, oder dahin verschlagene Einzelindividuen (das Einzelexemplar von †Protocaris!) sind, läßt sich nicht entscheiden.

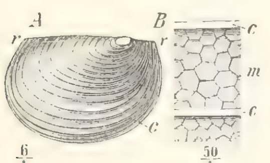


Fig. 58. Estheria †minuta Alb. sp. (Conchostraca). Lettenkohle, Trias; Sinsheim, Baden. A Schale von der Seite (vergr.); r bis r Dorsalrand, c Zuwachsstreifen. B Stark vergrößerte Schalenoberfläche; c Zuwachsstreifen, m Maschenstruktur. Aus Steinmann.

2. Ordnung Ostracoda. Unterkambrium bis jetzt (s. S. 759, Fig. 89).

Der Ostrakodentypus ist unter den Crustaceen der einzige, welcher ohne wesentliche Unterbrechungen vom älteren Kambrium an bis in die Jetztzeit zu verfolgen ist. Zugleich begegnen wir hier, soweit eben nach den allein fossil erhaltenen Schalen zu urteilen ist, den längstwährenden Formkonstanzen unter den Crustaceen (neben †Protocaris-Apus bei den Phyllopoden): Gattungen wie Bairdia, Cytherella, Cypridina sind vom Untersilur bis heute zu verfolgen, und eine ganze Reihe anderer überdauert die Zeit mehrerer geologischer Formationen; seit dem Tertiär hat überhaupt keine wesentliche Aenderung der Ostrakodenfaunen stattgehabt. Neben den Trilobiten und dem Phyllopoden Estheria sind die Ostrakoden dann die einzigen Krebse, deren Schalen fossil in wirklich größeren Mengen gefunden werden; und in manchen Gesteinen des Paläozoikum, der Grenzzeit von Jura und Kreide und des Tertiär kommen die meist winzigen, kaum mehr als 2 mm langen Schälchen in riesiger Fülle vor. Ganz überwiegend wurden die zweiklappigen und meist etwas ungleichklappigen Kalkschalen fossiler Ostrakoden in marinen Gesteinen gefunden; Süßwasserformen sind erst seit dem Oberkarbon bekannt und erst aus jüngerer Zeit häufiger.

Besonders zahlreiche fossile Formen sind aus der

Unterordnung: Podocopa

bekannt, deren Schalenklappen am Vorderrande keinen Einschnitt haben. Sie treten in größerer Zahl schon im Unterkambrium mancher Gebiete auf (z. B. bei Cap Breton, Neu-Schottland) und in vielen marinen Gesteinen des Paläozoikum sind sie besonders häufig. Aus der großen Formenfülle sei hier nur auf weniges hingewiesen.

Bei den glattschaligen, bis mehr als 20 mm langen †Leperditia Rou. (Fig. 59; Unterkambrium bis Karbon), mit geradem Gelenkrand, ist meist ein kleiner „Augenhöcker" deutlich vortretend, und öfters sind die Muskel-

ansatzstellen an der Schale deutlich markiert. Die ebenfalls große, glatte †Isochilina Jon. (Silur) zeigt den großen „Muskelfleck“ von

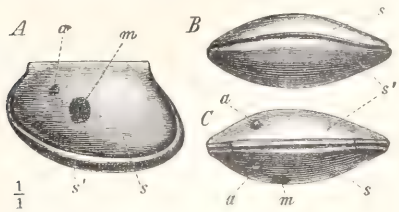


Fig. 59. †Leperditia Hisingeri Schm. (Ostracoda). Obersilur; Gotland. A von links, B von unten, C von oben. a Augenfleck, m Muskelfleck, s linke, s′ rechte Klappe. Aus Steinmann.

radial strahlenden Eindrücken der Zirkulationsgefäße umgeben. Die kleine †Beyrichia M'Coy (Fig. 60; Kambrium bis Karbon) häufig mit bis drei groben, oft noch gekörnten Wulsthöckern auf jeder Klappe ist namentlich in obersilurischen (Beyrichien-) Kalken

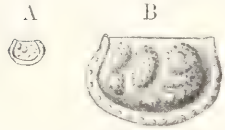


Fig. 60. †Beyrichia Bronni Reut. (Ostracoda). Obersilur; Diluvialgeschiebe, Berlin. Rechte Klappe von außen. A nat. Gr., B vergr. Nach F. Römer. Aus v. Stromer.

ungemein häufig. Von ihren zahlreichen Verwandten sind †Primitia Jon. u. Hall (Kambrium bis Karbon) und andere bereits im Unterkambrium vertreten. Die Cypridae, welche heute meist im Süßwasser leben, sind mit der in Karbon bis Trias sehr häufigen †Bairdia M'Coy seit dem Untersilur be-



Fig. 61. †Palaeocypris Edwardsi Ch. Brngn. (Ostracoda). Oberkarbon; St. Etienne, Frankreich. Stark vergr. Einziger fossiler Ostrakode, dessen Gliedmaßen erhalten sind (verkieselt). a Auge, abd Abdomen, g Geschlechtsorgane, k oberer Körperrand, s Schale, am Oberrand mit Borsten, hinten unvollständig, 1 Antennulae, 2 Antenne, 3 Mandibel, 4 Prämaxille, 5 Maxille?, 6 Thorakalfüße. Nach Brongniart. Aus v. Stromer.

kannt, und Pontocypris Sars wird bereits aus dem Obersilur genannt. In †Palaeocypris Brngn. (Fig. 61) aus dem Oberkarbon liegt der älteste Süßwasserostrakode vor, von welchem außerdem als einzigem fossilem auch Gliedmaßen bekannt sind. Cypridea Bosq., vorn unten mit hakenförmigem Fortsatz der Klappen, ist in Purbeck- und



Fig. 62. †Entomis migrans Barr. (Ostracoda). a von rechts, b von hinten; 3fach vergr. Obersilur; Xea S. Antonio, Sardinien. Nach Canavari.

Wealdenablagerungen häufig; und die meist glattschalige, öfters bohnenförmig gestaltete Cypris Müll. ist seit dem Tertiär, besonders in miocänen Süßwasserkalken, weit verbreitet. Die sehr ungleichschalige Cytherella Jon. dauert vom Untersilur bis jetzt. Im Devon (in „Cypridinen“schiefern) wird besonders wichtig †Entomis Jon. Fig. 62 (Untersilur bis Karbon) mit zum Dorsalrande senkrechter Rinne auf beiden Klappen und mit feiner, verschieden gerichteter Leistenverzierung. Die meist durch Höckerchen, Stacheln, Leisten, Grübchen verzierten Cythereidae beginnen mit Cythereidea Bosq. im Jura; sie wie Cythere Müll. (seit Kreide) und Cytherideis Jon. existieren noch heute.

Auch die durch einen Einschnitt für die Antennen am Vorderrande der Schalen charakterisierte

Unterordnung: Myodocopa

ist weit zurück zu verfolgen: Cypridina M. Edw. existiert seit dem Oberkambrium; mehrere ihrer Verwandten (†Cypridella, †Cyprella de Kon.) sind im Karbon häufig.

3. Ordnung Cirripedia. Oberkambrium? bis Devon; Oberjura bis jetzt (s. S. 759, Fig. 57, 88).

Nur die, ein Gehäuse aus verkalkten Platten mittels ihres Mantels ausscheidenden, Thoracica unter den Rankenfüßern sind fossil erhaltungsfähig und erhalten; Reste von ihnen — mit Ausnahme mancher Balaniden — sind als große Seltenheiten seit dem älteren Paläozoikum bekannt.

Im älteren Paläozoikum finden sich einzelne Formen, welche den Pedunculata dadurch ähneln, daß sie ihren Körper mit einer größeren Zahl von leicht beweglichen Platten umgeben, bei deren Kalkpanzern aber eine Scheidung in Stiel und ein den Körper umgebendes Capitulum nicht möglich ist. †Lepidocoleus Fab. (Untersilur bis Devon) schützte sich durch 2 Reihen alternierender, breiter Plättchen, welche sich wie die beiden Hälften einer Schote aneinanderlegen. Bei †Turrilepas Woodw.

Fig. 63 (†Plumulites Barr.; Kambrium? bis Devon) haben 4 bis 6 Reihen dreiseitiger bis breit klauenförmiger, in der Mitte fein längsgefalteter Platten, mit einer einfachen bis



Fig. 63. †Turrilepas Wrighti Woodw. sp. (Cirripedia). Obersilur; Dudley, Wales. Nat. Gr. Nach Woodward. Aus Zittel.

gerundeten Endplatte den Körper umgeben. Diese alten Formen sind mit v. Stromer am besten als †Palaeothoracica von den jüngeren Formen abzutrennen.

Echte Pedunculata mit deutlicher Scheidung in Stiel und Capitulum sind erst seit dem Jura bekannt. Die Pollicipidae, deren Stiel mit Reihen gröberer bis sehr zarter, kleiner Schuppen bedeckt ist, während das Capitulum von größeren Platten (Carina, Scutae, Terga, Lateralia, Rostrum und



Fig. 64. †Archaeolepas Redtenbacheri Opp. sp. (Cirripedia). Lithograph. Schiefer, Oberjura; Kelheim, Bayern. Nat. Gr. C Carina, R Rostrum, S Scutum, s Stielschuppen, T Tergum. Nach Zittel.

± vielen kleineren Adventivplättchen) gebildet wird, beginnen im Oberjura: †Archaeolepas Zitt. Fig. 64 (Stiel mit 12 bis 16 Schuppenreihen, Capitulum aus 6 Platten). Hiermit verwandt ist †Loricula Sow. (Oberkreide). Pollicipes Leach mit äußerst feinschuppigem Stiel und einem aus bis gegen 100 Platten und Plättchen gebildeten Capitulum existiert seit dem (? Obersilur) Oberjura und Scalpellum Leach — mit einem Capitulum aus 12 bis 15 größeren Platten mit langer, dreiseitiger, gebogener Carina — seit der Oberkreide.

Die der Stielpanzerung entbehrenden Lepadidae sind seit der Kreide bekannt.

Von den Operculata kennt man Verruca Schum. seit der Kreide, während die mit verkalkter, zelliger Basis aufgewachsenen Balanidae vielleicht schon im Unterdevon auftreten; wenigstens sind dort Pyrgoma-artige Schalen gefunden, deren Randplatten zu einem Stück verwachsen sind. Aehnlich gebaute, niedrige, kleine Kelche beschrieb J. M. Clarke als †Palaeocreusia aus dem Devon, und Whitfield benannte balanidenähnliche devonische Formen als †Protobalanus. Echte Balaniden sind dann erst seit der Kreide (Chtamalus Ranz.) und vielfach aus dem Tertiär (Balanus List. u. a.) bekannt. Von Interesse ist es, daß bei dem Gehäusebau von Balaniden (Pyrgoma Leach, Tamiosoma Conr.) durch beschleunigtes Höhenwachstum Formen mit blasigen Querböden produziert werden, welche ganz auffallend den †Hippuriten unter den Lamellibranchiaten gleichen.

B. Leptostraca.

4. Ordnung Leptostraca (Phyllocarida). Unterkambrium bis Karbon; ?Trias; jetzt (s. S. 760, Fig. 91).

Den heute lebenden Nebaliiden im äußeren Habitus gleichende Krebse sind in verhältnismäßig recht großer Zahl aus vorwiegend marinen Ablagerungen des Paläozoikum bekannt geworden. Kopf und Thorax sind von einem meist verkalkten einfachen oder zweiklappigen Schild bedeckt ein verschieden gestaltetes, meist schlankes Rostrum ist in verschiedener Weise mit dem Panzer gelenkt; bei manchen (†Rhinocarida) tritt hierzu noch eine schmale, hintere, dorsale Platte, die sich zwischen die beiden Schalenhälften legt. Das Pleon besteht bei den fossilen Formen aus 2 bis 8 ringförmigen Segmenten, deren letztes meist schlank zugespitzt ist und von 2 bis 6 schlanken Furka-artigen Anhängen begleitet sein kann. Von den Extremitäten ist sehr wenig bekannt: spärliche Reste von Antennen und groben Mandibeln. Bei einer mittelkambrischen †Hymenocaris wies Walcott jüngst 8 Thorakopodenpaare (keine Pleopoden) nach, deren grobe Endopodite kurze Glieder zeigen und deren Exopodite breitlappig sind. Auch über die Augen der alten Formen ist wenig bekannt. Für †Hymenocaris gibt Walcott kleine gestielte Augen an. Bei den †Rhinocarida nimmt J. M. Clarke sitzende Augen an: ein kleiner Tuberkel, ziemlich weit vom Vorderrande des Panzers entfernt, wird so gedeutet; aber die Augennatur dieser Bildung bleibt zweifelhaft.

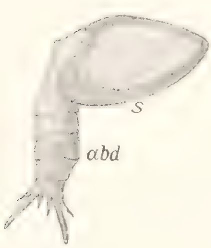
Die fossilen Formen lassen sich wohl kaum in direkten genetischen Zusammenhang mit den lebenden Leptostraken (Nebaliidae) bringen. Einmal ist das Zeitintervall zwischen den fossilen und lebenden sehr groß: vom Perm bis Diluvium, oder wenigstens vom Jura bis Diluvium ist kein Leptostrak bekannt. Dann treten auch morphologische Momente als eine Verbindung hindernd auf: besonders die bei zahlreichen paläozoischen Formen geringe Zahl von Pleonsegmenten, die Ausbildung des Telson und der Furka; hierin ist zum mindesten der Ausdruck besonderer Spezialisierung der paläozoischen Formen zu sehen, welche nicht zur Ausbildung der lebenden Nebaliiden geführt

haben kann. v. Stromers Vorschlag, die paläozoischen Gattungen als †„Archaeostraca" besonders zu stellen, verdient volle Beachtung. Die †Archaeostraca haben dann als paläozoische Parallelgruppe der Leptostraca-Nebaliidae zu gelten. Beide zeigen dann wohl, daß — etwa nach Art „iterativer Artbildung" zweimal, im Paläozoikum und in känozoischer Zeit, vom Crustaceenstamm (aus Phyllopoden?) gleichgerichtete Zweige, die †Archaeostraca und Leptostraca sproßten.

J. M. Clarke gliederte die zahlreichen fossilen Formen in 4 Unterordnungen:

1. †Hymenocarina, durch ungeteilten ± glatten Schild die Nebalia-ähnlichsten, aber ohne Rostrum?, mit gestielten Augen, mit 8 Paaren gespaltener Thorakopoden, mit 8 (oder 9) Abdominalsegmenten, deren letztes bis 6 Endstacheln tragen kann. †Hymenocaris Salt. Fig. 65, Mittel- und Oberkambrium.

2. †Ceratiocarina, mit zweiklappigem Schilde und schlankem freiem Rostrum, mit 2 bis 8 Abdominalsegmenten, Telson mit Furka; Kambrium bis Karbon. Der Panzer der †Ceratiocaridae ist ± glatt, ohne Augenhöcker und andere Buckel: †Isoxys Walc., Unterkambrium; †Caryocaris Salt., Kambrium; †Ceratiocaris M-Coy,



65



Fig. 65, 66. Fossile Leptostraca (†Archaeostraca). 65. †Hymenocaris vermicauda Salt. Oberkambrium; Wales. Natürliche Größe Nach Jones und Woodward aus v. Stromer. 66. †Echinocaris socialis Beech. Chemung, Oberdevon; Pennsylvania. Natürliche Größe. Nach Beecher. Aus v. Stromer. abd Abdomen, m Mandibeln?, s Dorsalschale.

Oberkambrium bis Silur; †Phasganocaris Nov., Devon: †Cryptozoa Pack., Karbon. Den †Ceratiocaridae stehen wohl auch mehrere jüngst von Walcott im Mittelkambrium Britisch-Kolumbiens entdeckte Formen nahe: †Hurdia, †Fieldia, †Tuzoia Walc. Der meist kräftig gewölbte Panzer der †Echinocaridae zeigt in der Kopfregion eine bis mehrere buckelförmige Auftreibungen, die eine rohe Segmentierung andeuten und von denen die eine ein „Augenhöcker" sein mag. Häufig sind die Schalen außerdem noch mit Knötchen, Stachelanhängen verziert. †Aristozoe Barr. (Unterkambrium, Devon) mit einem langen Abdominalgliede (als †Bactropus Barr. bezeichnet) und mit langem schlankem Telson; ?Carnarvonia Walc., Mittelkambrium; †Echinocaris Whitf., Fig. 66, Devon.

3. †Rhinocarina; die glatte bis scharf längsgekielte, zweiklappige Schale schließt in der Mediane eine schlanke Dorsalplatte und davor ein ebenfalls schlankes, vorragendes Rostrum ein; in der Vorderhälfte des Schildes liegt rechts und links ein kleiner „Augenhöcker"; 2 bis 3 Abdominalsegmente, Telson spitz, Furka groß. †Rhinocaris J. M. Cl., Mitteldevon; †Elymocaris Beech., Oberdevon; †Tropidocaris Beech., Oberdevon bis Unterkarbon.

4. †Discinocarina. Im Silur, Devon (und in der alpinen Trias, †Aspidocaris Reuss) wurden mehrfach ovale bis kreisförmige, zwei- oder einklappige, glatte bis konzentrisch gestreifte, chitinös-kohlige Schalen mit ± dreiseitigem „Rostraleinschnitt" gefunden: †Discinocaris Woodw., Silur; †Aptychopsis Barr., Silur; †Peltocaris Salt., Silur; †Dipterocaris J. M. Cl., Fig. 67, Silur, Devon u. a. m. Die Leptostraken- resp. Archäostraken-Natur dieser

Fig. 67. †Dipterocaris vetustus d'Arch. et Vern. (Discinocarina). Devon; Eifel. Natürliche Größe. Aus Zittel.



und ± ähnlicher Formen (†Cardiocaris Woodw., †Spathocaris J. M. Cl. und andere) ist fraglich; die Dinge sind zum Teil auch als Operkula von †Goniatiten (vgl. den Artikel „Cephalopoda, Paläontologie") gedeutet, ohne daß auch nach dieser Richtung Sicherheit gewonnen wäre.

C. Malacostraca.

5. **Ordnung Isopoda.** Devon? bis Karbon?, Trias?; Jura bis jetzt (s. S. 760, Fig. 96).

Aus paläozoischen, nichtmarinen Ablagerungen wurden mehrere, meist nur in Fragmenten erhaltene Formen beschrieben, die in verschieden enge Beziehungen zu Isopoden, zu anderen Krebsen, teils auch zu †Gigantostraken (s. d.) gesetzt worden sind. Von diesen Formen gestattet †Amphipeltis paradoxus Salt. (Oberdevon; Neuschottland), als Amphipode, Stomatopode und

Isopode gedeutet, gar keine sichere Beurteilung. Der besser erhaltene †Oxyuropoda ligioides Carp. u. Swain Fig. 68 (Oberes Oldred; Irland) [mit kleinem, kurzem, breitem Kopf, der mit dem ersten Thoraxsegment verwachsen in das zweite Segment

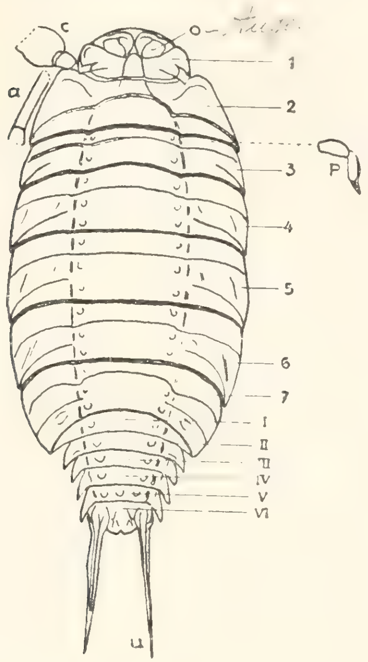


Fig. 68. †Oxyuropoda ligioides Carp. u. Swain. (? Isopoda). Oberdevon, Oldred; Kiltorcanhill, Kilkenny, Irland. Nat. Gr. 1 bis 7 Thoraxsegmente, I bis VI Abdominalsegmente. a Antenne, c Scherenfuß (?) am 1. Thorakalsegment, p Endglieder eines Thorakalfußes, u Uropoden. Nach Carpenter und Swain. Aus Andrée.

eingesenkt ist, mit 6 freien, langen Thoraxsegmenten mit deutlich abgesetzten Pleuren, mit 6 kurzen, erheblich schmäleren Pleonsegmenten, deren letztes, längeres, schlanke Uropoden trägt, mit Scherenfuß? am 1. Thoraxsegment] zeigt sowohl gewisse Aehnlichkeit mit Isopoden (besonders mit Onisciden) wie mit den fossil bisher nicht nachgewiesenen Anisopoden (Scherenasseln). Die riesigen Formen: †Praearcturus H. Woodw. aus dem Oldred Englands und †Arthropleura Jord. aus paralischem und limnischem Oberkarbon von England, Frankreich, der Rheinpfalz, Sachsen und Niederschlesien [mit kleinem (?) Kopf, mit breiten, grobgehöckerten Thoraxsegmenten, deren Pleuren kurz zugespitzt, leicht gegen hinten gebogen sind, mit schmäleren Abdominalsegmenten, mit kreissektorförmigen, längsgefurchten Sternalschuppen auf der Unterseite und mit breiten Kiemenplatten (?) am Basalteil der sonst nicht genauer bekannten Füße, mit einem Scherenfuß am 2. (?) Thorakalsegment] mögen, soweit nach Fragmenten ein Urteil möglich, mit †Oxyuropoda in Beziehung stehen. Andrée nennt †Arthropleura einen Kollektivtypus, der den Ahnen der Isopoden, Anisopoden und Amphipoden nahe stand. Das ist denkbar, aber in der geradlinigen Ahnenreihe der Isopoden stand †Arthropleura kaum; eher vielleicht †Oxyuropoda, obwohl hier auch an Anisopodencharaktere gedacht werden muß.

Auch über †Isopodites triasinus Pic. (Muschelkalk) ist nicht bestimmt zu urteilen.

Echte Isopoden kennt man als Seltenheiten erst seit dem Jura. Die meisten fossilen sind marine Formen und gehören zu den Flabellifera mit Schwanzfächer aus großem Telson und kräftig entwickelten Uropoden. Den Aegidae in Form und Gliederung des Rückenpanzers ähnelnde Typen sind seit dem Dogger (? Lias) bekannt: die groß werdende †Palaega v. Amm. ist vom Dogger bis ins Miocän nachgewiesen, †Aegites v. Amm. aus dem





Fig. 69, 70. Fossile Isopoda. 69. †Cyclosphaeroma trilobatum H. Woodw. Oberjura, Purbeck; Aylesbury, England. $^{3}/_{4}$ nat. Gr. o Augen, t Telson, u Uropoden (ergänzt). Nach Woodward. Aus v. Stromer. 70. †Urda rostrata Mstr. Oberjura, lithograph. Schiefer; Solnhofen, Bayern, (vergr.). a Antennen, e Epimeren der Thorakalsegmente, m Mundgliedmaßen, o große Facettenaugen, u Uropoden. Nach Kunth. Aus v. Stromer.

lithographischen Schiefer von Solnhofen und †Archaeoniscus M. Edw. aus dem Purbeck. Auch Sphaeromidae wurden bereits im Jura gefunden: Remeš fand Sphaeroma Latr. selbst im Tithon von Stramberg in Mähren und ebendort †Palaeosphaeroma Rem., welche dem †Cyclosphaeroma H. Woodw. (Fig. 69) (Dogger, Purbeck) mit relativ großem Kopfabschnitt und mit großem Telson, das sehr einem Trilobitenpygidium ähnelt, äußerst nahe steht. †Eosphaeroma

H. Woodw. mit breiten Pleuren der Thoraxsegmente und mit manchmal zu einem großen Schilde verwachsenen Pleonsegmenten ist aus dem Oligocän, †Archaeosphaeroma Nov. aus dem Miocän bekannt. Im lithographischen Schiefer Solnhofens und im Gault von Norddeutschland kommt in der Gattung †Urda Mstr. (Fig. 70) ein besonderer Isopodentyp vor (Fam. †Urdaidae Kunth): der schlanke Körper hat einen ± quadratischen großen Kopf mit seitlich liegenden, zwei Drittel bis die ganze Länge des Kopfes einnehmenden Facettenaugen, mit großer Oberlippe, kräftigen Mandibeln, kurzen, feinen Antennen; der Thorax hat 5 bis 6 freie Segmente mit schmalen Epimeren, mit Schreitfüßen; das Pleon wird von 5 bis 6 weit kürzeren Segmenten ohne Epimeren und von einem großen, halbelliptischen Telson (mit ziemlich kräftigen Uropoden) gebildet. Ob, wie Kunth meinte, Verwandtschaftsbeziehungen von †Urda zu den Aegidae (Cymothoidae) und den Anceidae (Gnathiidae) herrschen, bleibt dahingestellt.

Vereinzelt wurden auch Landasseln (Oniscoidea) fossil gefunden: Oniscus L., Trichoniscus Brdt. und Porcellio Latr. im Bernstein des samländischen Unteroligocän und Armadillo Latr. (Cubaris Brdt.) im obermiocänen Süßwassermergel von Oeningen.

Schließlich sei erwähnt, daß Bell aus dem Cenoman von Cambridge das Vorkommen eines parasitären Epicarideen, Bopyriden, anführt.

6. Ordnung Amphipoda. (? Devon-Perm), Tertiär, jetzt (s. S. 761. Fig. 93, 103).

Fossile Amphipoden werden zwar seit dem Obersilur genannt, aber die Deutung paläozoischer Reste ist höchst unsicher. Das große als †Necogammarus Salweyi Huxl. u. Salt. aus dem Obersilur von Ludlow beschriebene Fragment wurde auch als Isopode, †Eurypteride und Myriapode gedeutet; ebenso sind †Amphipeltis Salt. (Devon), †Bostrichopus Gf. (Unterkarbon), †Diplostylus Salt. (Oberkarbon), †Prosoponiscus Kirkby (Zechstein) auf zu unvollständige Reste gegründet, um sicher klassifiziert werden zu können.

Erst aus dem Tertiär sind als größte Raritäten ein winziger Gammaride †Palaeogammarus sambiensis Zaddach (Bernstein) — Fig. 71 —, ein Gammarus †oeningensis Heer. (Miocän, Süßwasserkalk von Oeningen) und Typhis †gracilis Conr. (N.-Amerika) als echte Amphipoden bekannt.

7. Ordnung Syncarida (Anomostraca, Anaspidacea). Karbon, Perm; jetzt (s. S. 761, Fig. 95).

Den sehr seltenen, heute in Tasmanien und Südostaustralien (und in einem Brunnen von Prag?) lebenden Syncariden, deren kleiner Kopf gestielte oder sitzende Augen hat (resp. augenlos ist?), deren Thorax aus 7—8 freien Segmenten besteht, mit 5 Spaltfußpaaren an den 5 ersten Pleonsegmenten, mit großen gespaltenen Uropoden neben dem

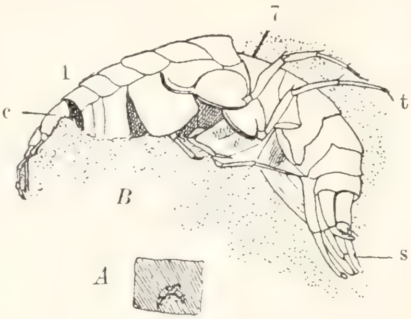
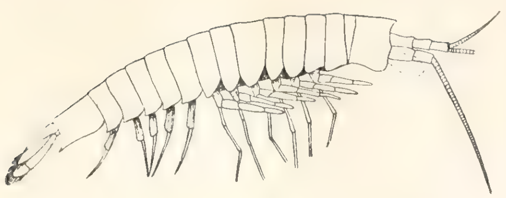


Fig. 71. †Palaeogammarus sambiensis Zadd. (Amphipoda). Bernstein des Unteroligocän; Ostpreußen. A Bernsteinstück mit dem Krebs in natürlicher Größe. B die „Inkluse“ (mit Sand) stark vergrößert. c Kopf mit Antennen, 1 bis 7 Thorakalsegmente, t hintere Thorakalfüße, s Springfüße des Abdomens. Nach Zaddach. Aus v. Stromer.

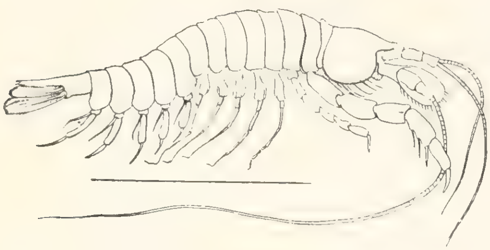
Telson, stehen einzelne kleine Krebse aus karbonischen und permischen Süßwasserablagerungen morphologisch sehr nahe — abgesehen davon, daß das meist sehr kurze erste Thoraxsegment mit dem Kopf ganz verschmolzen sein kann, und daß (vermutlich gestielte) Augen nicht sicher nachgewiesen werden konnten. Trotz der sehr großen Zeitlücke zwischen den fossilen und lebenden Formen haben Calman, G. Smith und andere sie ohne Bedenken miteinander vereinigt.

Besonders dem aus tasmanischen Hochgebirgswässern bekannten Anaspides Thoms. gleicht †Praeanaspides praecursor H. Woodw. (Oberkarbon; Ilkesson, Derbyshire) bis auf das kurze erste, mit dem Kopf verwachsene Thoraxsegment und die wesentlich kräftigeren Endopodite des zweiten Thoraxsegmentes sehr auffallend. †Palaeocaris M. u. W. — Fig. 72 — (Oberkarbon; Illinois, Lankashire), †Gasocaris Fritsch (Oberkarbon; Böhmen) und †Gampsonyx Jord. (= †Uronectes Bronn) — Fig. 73 — (Unterperm; Rheinpfalz), über deren Fußbau noch nicht in allem Klarheit herrscht, werden von G. Smith als Fam. †Gampsonychidae ebenfalls den Syncarida zugezählt.

†Acanthotelson M. u. W. (Oberkarbon; Illinois) mit nur einer ? Antenne und mit ? einfachen Thorakopoden, ferner die äußerst zierliche, schlanke †Palaeorchestia Zitt. (Oberkarbon; Böhmen) mit gestielten Augen (?), sehr kurzen Pleonsegmenten und großem Schwanzfächer, und †Necto-



72



73

Fig. 72, 73. Fossile Syncarida. 72. †Palaeocaris typus M. a. W. Oberkarbon; Mazon Creek, Illinois. Stark vergrößert. Rekonstruktion. Nach Kingsley und Packard. Aus v. Stromer. 73. †Gampsonyx (†Uronectes) fimbriatus Jord. Rotliegendes, Perm; Lebach b. Saarbrücken. Vergr. Rekonstruktion. Nur die Anhänge der rechten Seite sind gezeichnet. Aus v. Stromer.

telson Brocchi (Unterperm; Autun) mit 4 ? Pleonsegmenten mögen ebenfalls den Syncarida zugehören.

Die Verbreitung der Syncariden (nach G. Smith der primitivsten unter den „Eumalakostraken") von den nordatlandischen Landgebieten des jüngeren Paläozoikum zu den australischen Gebieten der Jetztzeit nimmt Smith als über Südamerika und die Antarktis vor sich gegangen an.

8. Ordnung Schizopoda. (? Devon) Karbon; jetzt (s. S. 761, Fig. 92).

Einige paläozoische, langschwänzige Krebse, ihrem Habitus nach mehr Dekapoden gleichend, aber in bezug auf die Zahl der mit dem Cephalothorakalschild verwachsenen Segmente nicht sicher zu beurteilen, werden von manchen Autoren den Schizopoden zugerechnet, so: †Palaeopalaemon Whitf. (Oberdevon; Ohio), †Anthrapalaemon M. u. W. — Fig. 74 — (Oberkarbon; Schottland, Illinois), †Crangopsis Salt. (Unterkarbon; Schottland, Kentucky), mit 4 freien Thoraxsegmenten. †Pygocephalus Huxl. (Oberkarbon; Manchester) mit Spaltfüßen an den Thoraxsegmenten, mit Brutblättern und mit großem Schwanzfächer ist sicherer als Schizopode zu bestimmen.

9. Ordnung Decapoda. Karbon ?; Perm bis jetzt (s. S. 762, Fig. 97, 99, 104).

In recht großer Zahl sind fossile dekapode Krebse bekannt geworden, von denen die weitaus meisten in marinen Gesteinen gefunden wurden.

Die Zeit der Abzweigung der Decapoda von anderen Krebsen, vermutlich von Schizopoden (über die nicht fossil bekannten Dichelopoden?) läßt sich nicht fixieren. Sie fällt aber, wenn auch die im Karbon gefundenen langschwänzigen Krebse wie †Crangopsis und †Anthrapalaemon vielleicht nicht Dekapoden sondern Schizopoden sein mögen, doch zweifellos ins Paläozoikum.

Die ersten echten Dekapoden und zwar Macrura (Fig. 75, 76) sind wohl im Perm nachgewiesen: †Palaeopemphix Gemm. (Perm; Sizilien), der in mesozoischen Ablagerungen nicht seltenen Familie der †Glyphaeidae angehörend, welche die Palinuridae (Lias bis jetzt) mit den Nephropsidae (Astacidae) unter den Reptantia morphologisch verbindet. In der Trias sind sowohl Macrura reptantia wie natantia sehr spärlich vertreten; im Jura blühen sie auf, und der obere Jura, aus dem eine sehr große Zahl fossiler Macrurengattungen bekannt wurde, war wohl überhaupt ihre Blütezeit. Schon in der Kreide, namentlich aber im Tertiär gehen sie erheblich zurück.

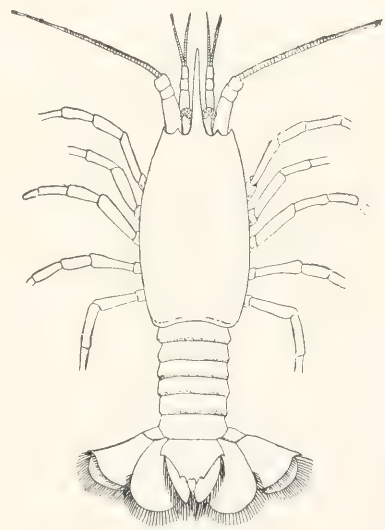


Fig. 74. †Anthrapalaemon gracilis M. u. W. (? Schizopode oder Dekapode). Oberkarbon, Mazon Creek, Illinois. Vergr. Rekonstruktion. Aus v. Stromer.

Anomura sind fossil als Seltenheiten erst seit dem Jura bekannt (Galathea Fabr. seit dem Oberjura, Pagurus Fabr. seit dem Eocän).

Das Vorkommen der Brachyura wird mehrfach weit, bis ins Devon, zurückdatiert: †Gitocrangon Richter (Devon; Thüringen), †Brachypyge Woodw. (Karbon;

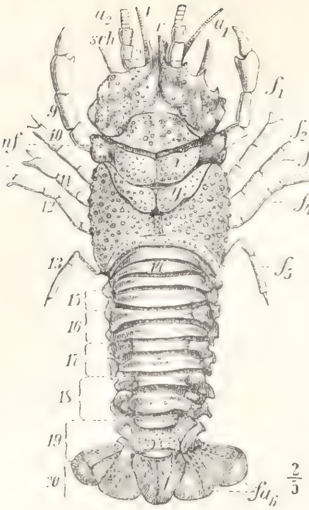


Fig. 75. †Pemphix Sueuri Desm. sp. (Macrura reptantia). Muschelkalk; Crailsheim, Württemberg. 1 bis 13 Cephalothorax, 14 bis 20 Abdomen, a_1 Antennula, a_2 Antenne, f_1 bis $_5$ Schreitfüße des Thorax, fa_6 Uropoden, nf Nackenfurche, r Rostrum, sch Schuppe der Antenne, x Herzregion, y Leberregion. Aus Steinmann.

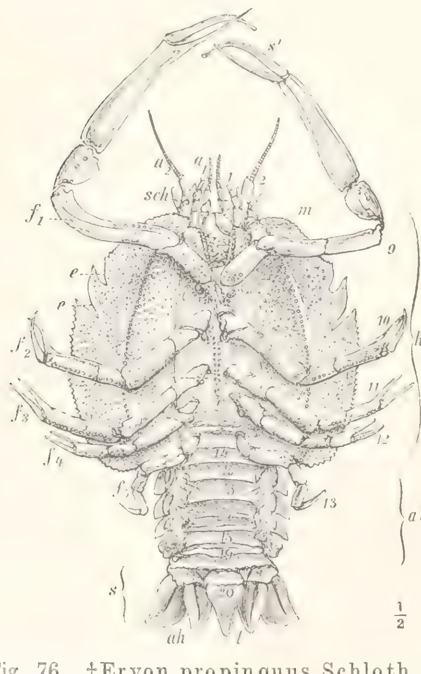


Fig. 76. †Eryon propinquus Schloth. sp. (Macrura reptantia). Oberjura, lithograph. Schiefer; Bayern. Unterseite; 1 bis 13 Cephalothorakalsegmente, 14 bis 20 Abdominalsegmente, a_1 Antennula, a_2 Antenne, ab Abdomen, ah Uropoden, f_1 bis $_5$ ($_9$ bis $_{13}$) Schreitfüße, kb Cephalothorax, e Einschnitte am Rand des Rückenschildes, m Mundgliedmaßen, s Schwanzfächer, t Telson. Aus Steinmann.

Belgien), †Hemitrochiscus Schaur. (Zechstein; Thüringen). Die so bezeichneten und den Brachyuren zugezählten Reste sind jedoch allzu fragmentär, um sie sicher deuten zu können; sie haben höchstwahrscheinlich nichts mit den Brachyuren zu tun. Auch die aus dem Perm Siziliens als †Paraprosopon und †Oonocarcinus Gemm. beschriebenen, unvollständigen Krebsreste lassen sich nicht einwandfrei auf Brachyuren beziehen. Erst seit dem Mitteljura kennt man Krebsformen, welche ohne Zweifel als Krabben bezeichnet werden müssen: †Prosopon H. v. M.. — Fig. 77 — (Mitteljura bis Unterkreide);

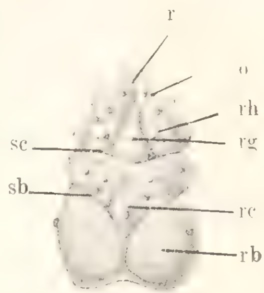


Fig. 77. †Prosopon ornatum H. v. M. (Brachyura). Oberjura; Oerlinger Tal bei Ulm. Cephalothorax vergr. o Augenausschnitt, r Rostrum, rb Kiemenregion, rc Herzregion, rg Magenregion, rh Leberregion, sb Kiemenfurche, sc Nackenfurche. Aus v. Stromer.

sie stehen den Dromiidae (Notopoda, Rückenfüßern) nahe. die sonst seit der Kreide bekannt, vielleicht durch einen als †Paleinachus H. Woodw. aus dem mittleren Dogger Englands beschriebenen Cephalothorax ebenfalls bis in den Mitteljura zurückgehen. Die Brachyuren entfalten sich erst in der Kreide etwas reicher, blühen dann im Eocän in ungemein üppiger Formenfülle auf und auch das Miocän beherbergt noch eine stattliche Menge von Brachyuren.

10. Ordnung Stomatopoda. Karbon (?), Jura bis jetzt (s. S. 763, Fig. 101).

Möglicherweise lassen sich die Stomatopoden (Squillidae) durch ein als †Necroscylla Wilsoni H. Woodw. beschriebenes Pleon mit Telson bis ins Oberkarbon zurückverfolgen. Sichergestellt ist das Vorkommen fossiler Stomatopoden aber erst seit dem Jura. †Sculda Mstr. — Fig. 78 — (Lithographischer Schiefer, Oberjura; Solnhofen) kleinwüchsiger als die rezenten Squilliden, mit beweglichem vorderem Kopfabschnitt, mit kurzen Antennulen und Antennen, mit längsskulptiertem Cephalothorax, der die 3 letzten Thorakalsegmente freiläßt, mit halbkreisförmigem Telson und mit großen Uropoden, deren Basalglied zwischen den beweglichen Teilen steht (ohne Endlamelle des äußeren Astes), ist — obwohl die Thorako- und Pleopoden unbekannt sind — als echter Stomatopode anzusprechen. Bei der ähnlichen †Pseudosculda Dames

(Oberkreide; Libanon) liegen die beiden beweglichen Aeste der Uropoden nebeneinander an der äußeren Seite des Basalgliedes. Die Gattung Squilla Rond. ist fossil aus



Fig. 78. †Sculda pennata Mstr. (Stomatopoda). Oberjura, lithograph. Schiefer; Solnhofen, Bayern. Dorsalseite. a′ Antennula, a″ Antenne, r Rostrum, u Uropoden. Ueber doppelt vergr. Nach Kunth. Aus v. Stromer.

der Oberkreide Westfalens und des Libanon, aus dem Eocän Englands und des Monte Bolca und aus dem Miocän Sardiniens bekannt.

Aus der Oberkreide des Libanon beschrieb Dames Larvenformen von Krebsen als †Pseuderichthys und †Protozoea; wenigstens die erstere ist als Stomatopodenlarve zu deuten.

Zusammenfassung.

Was die Paläontologie zur Stammesgeschichte der Kruster beitragen kann, ist eigentlich recht wenig klärendes. Sie beweist zunächst nur, daß der Crustaceenstamm sehr alt sein muß: stehen doch im Kambrium, zum Teil schon im Unterkambrium, die †Trilobiten und die Phyllopoden, Ostrakoden, Cirripedien ?, Leptostraken vollkommen getrennt nebeneinander. Gänzlich „unvermittelt" treten dazu im Oberkarbon die Schizopoden (Devon?) wie die Syncariden, im Perm die Dekapoden (Karbon?), im Jura die Isopoden (und Devon?) und die Stomatopoden (Oberkarbon?), im Tertiär die Amphipoden (Obersilur). Weder das Nacheinander des ersten sicher gestellten Auftretens dieser Ordnungen noch ihr nach einzelnen Funden früher datiertes Vorkommen sagt etwas sicheres zu ihren Verwandtschaftsverhältnissen. Und weit entfernt sind wir davon, die Geschichte jeder Ordnung von ihrem ersten bekannt gewordenen Auftreten bis zu ihrem Erlöschen resp. bis in die Jetztzeit verfolgen zu können. Nur die †Trilobita, Ostracoda und Decapoda gestatten einen etwas klareren Einblick in ihre Geschichte. In den Ordnungen der Phyllopoden, Cirripedien, Leptostraken, Amphipoden, Isopoden, Synkariden, Schizopoden und Stomatopoden ist die Ueberlieferung durch sehr große zeitliche Lücken besonders unvollkommen. Angesichts solcher Lücken drängt sich die Frage auf, ob die durch große Zeitlücken getrennten Vertreter eines morphologischen Ordnungstypus wirklich miteinander genetisch verknüpfbar sind (z. B. die paläozoischen und rezenten Leptostraken, die paläozoischen und rezenten Schizopoden, die karbon-permischen und die rezenten Synkariden), ob die Lücken etwa nur auf Rechnung unbekannten Orts- und Milieuwechsels zu setzen sind, oder ob etwa wie „iterative Artbildung" so hier „iterative Typenprägung" vorgekommen sein mag? Entscheidende Antwort auf solche Fragen zu geben, ist vor der Hand unmöglich.

Literatur. *Vergl. die Zusammenstellungen in* ***K. A. v. Zittel,*** *Grundzüge der Palaeontologie. I. Invertebrata, 3. Aufl., 1910, S. 521 bis 567.*

J. F. Pompeckj.

Curie
Pierre.

Geboren am 15. März 1859 in Paris, gestorben am 19. April 1906 in Paris. Er studierte in Paris, wurde Professor der Physik an der Munizipalschule, 1900 an der Sorbonne. In den Jahren 1885 bis 1894 unternahm er mit seinem Bruder Untersuchungen über Piezo-Elektrizität und über die Ausdehnung der Kristalle beim Elektrisieren. Nachdem Becquerel die Radioaktivität des Urans entdeckt hatte, wandte er seine Arbeitskraft diesen Problemen zu. Gemeinsam mit seiner Gattin, geb. Sklodowska, entdeckte er das Radium und Polonium, gab Methoden zur Beobachtung der Radioaktivität an und konstatierte ihre Uebertragbarkeit auf andere Körper. Mit Laborde entdeckte Curie die Ausstrahlung von Wärme durch Radiumverbindungen.

Literatur. *Nature* 73, *S. 612, 1907. — Journ. de Phys. (4)* 5, *S. 305, 1906.*

E. Drude.

Cuvier
George Léopold Chrétien Frédéric Dagobert Baron von.

Geboren am 23. August 1769 in Mömpelgard, gestorben am 13. Mai 1832 in Paris. Er besuchte seit 1784 die Karlsakademie in Stuttgart und wurde 1788 Hauslehrer bei dem Grafen d'Hericy auf Fiquainville in der Normandie, wo ihn die Nähe des Meeres zu naturwissenschaftlichen Studien anregte. Dort wurde er mit dem Abbé Tessier bekannt, der durch seine Verbindungen Cuvier 1795 einen Ruf nach Paris verschaffte als Professor an die Zentralschule des Pantheon. Bald darauf wurde er zum Gehilfen Mertruds, des Lehrers der vergleichenden Anatomie am Jardin des Plantes ernannt und begann eine anatomische Sammlung zu gründen, die zu einer der größten Europas geworden ist. 1796 wurde er zum Mitglied des Nationalinstitutes und 1800 zum Nachfolger Daubentons am Collège de France ernannt. 1808 wurde er Rat der neugegründeten Universitäten und leitete die Neu-

einrichtung der Akademien in den neuerworbenen Gebietsteilen Italien, Holland und den Hansastädten. 1813 zum Requêtenmeister im Staatsrat ernannt, erhielt er den Auftrag, die Bewohner des linken Rheinufers zur Erhebung gegen die Verbündeten zu veranlassen, welche Sendung bei dem raschen Vordringen der letzteren nicht auszuführen war. 1814 ernannte ihn Napoleon I. zum wirklichen Staatsrat. Nach der zweiten Restauration wurde er Kanzler der Universität, 1819 Baron und Pair von Frankreich. Cuviers wissenschaftliche Produktion fällt in verschiedene Perioden. In den 90er Jahren arbeitete er hauptsächlich über Insekten und die Anatomie der Wirbellosen, besonders der Mollusken, später wandte er sich dann den Wirbeltieren, speziell den Säugetieren zu. Er arbeitete hier vor allem vergleichend-anatomisch und hat diese Wissenschaft nicht nur ihrer Struktur nach ausgebaut, sondern sie vor allem auch in den Dienst der zoologischen Systematik lebender und ausgestorbener Tiere gestellt. Er baute damit die Arbeit Linnés weiter aus. Seine Leistungen finden dort ihre Grenze, wo die Beziehungen der vergleichenden Anatomie und Physiologie anfangen. Hier bauten Geoffroy St. Hilaire und Lamarck weiter, die sich damit in einen unüberbrückbaren Gegensatz zu Cuvier stellten. Mit zunehmendem Alter klammerte Cuvier sich immer stärker an die Linnésche Systematik und wurde damit zum Hauptvertreter der Artkonstanz. Er teilte das Tierreich in vier voneinander völlig geschiedene Stämme, Wirbeltiere, Gliedertiere, Weichtiere, Strahltiere ein. Die Art ist nach ihm konstant und vom Schöpfer geschaffen. Andererseits nötigten ihn seine paläontologischen Studien, sich mit einer sukzessiven Verwandlung im Tierreiche vertraut zu machen. Um diesen Konflikt zu lösen, griff er zu einer Theorie, wonach die Erde eine Reihe von Revolutionen erlebt habe, deren jede eine neue Fauna schuf (Kataklysmentheorie). Es existierte also ein Schöpfungsplan, den Gott allmählich realisiert hat. Cuviers Wissen war von einer erstaunlichen Breite, seine Fähigkeit zu beobachten, zu charakterisieren und zu beschreiben war unübertroffen. Den prächtigsten Beweis hierfür liefert das Règne animal, das die vollendetste Heerschau über das Tierreich vorstellt, soweit es in Wort und Bild festzuhalten ist. Die Gebiete, auf denen uns seine Arbeit am meisten vorwärts gebracht hat, sind die Wirbeltierpaläontologie, die Klassifikation des lebenden Tierreiches und die Geschichte der Naturwissenschaft. Ihnen entsprechen die drei vorzüglichsten Werke Cuviers: Recherches sur les ossements fossiles (1. Aufl. 1812, 4. Aufl. 1834 bis 1836); Règne animal distribué d'après son organisation (1. Aufl. 1817, 2. Aufl. 1829/30); Histoire des sciences naturelles 1841/45, herausgegeben von Magdeleine de Saint-Agy.

Literatur. *Lee, Memoirs of Baron Cuvier. London 1833.* — ***Pasquier,*** *Eloge de Cuvier. Paris 1833.*

W. Harms.

Cyanverbindungen.

1. Allgemeines. 2. Dicyan. 3. Cyanwasserstoff: a) Die Säure. b) Normale Cyanide. c) Komplexe Cyanide. 4. Nitrile. 5. Isonitrile. 6. Cyansäure (Isocyansäure), Cyanhaloide und Cyanamid. 7. Cyanur- und Isocyanursäure, Cyanurhaloide, Cyanuramide und Isocyanurimide. 8. Thiocyansäure (Rhodanwasserstoff) und Isothiocyansäure mit ihren Derivaten.

1. Allgemeines. Die Cyanverbindungen enthalten in ihrem Molekül das einwertige Radikal Cyan —C⋮N. Im weiteren Sinne gehören zu ihnen die Isocyanverbindungen mit dem Radikal Isocyan oder Carbylamin —N:C. Der Name Cyan (κύανος blau) weist auf den zuerst entdeckten Vertreter der Cyanverbindungen, das Berlinerblau (1704) hin. Das früher an Stelle von CN übliche Symbol Cy wird nur noch selten gebraucht. Als Kohlenstoffverbindungen zur organischen Chemie gehörig, stehen doch manche der nachstehend beschriebenen Substanzen, namentlich die Salze, in enger Beziehung zu anorganischen; sie finden sich deshalb sowohl in organisch- als auch anorganisch-chemischen Werken aufgeführt.

Von den Verwandten des Stickstoffs sind keine Verbindungen bekannt, die sich den Cyaniden und Isocyaniden an die Seite stellen ließen, also etwa die Radikale .C⋮P, .C⋮As enthielten. Die weite Verzweigung der Chemie des Cyans hat ihren Grund in dem ungesättigten Zustande des Cyan- und Isocyanrestes. Die Cyanverbindungen haben nicht nur vielfach das Bestreben, sich in isomere und polymere Stoffe umzuwandeln, sondern allgemein auch die Fähigkeit, andere Substanzen zu addieren und mit ihnen neue Körper zu bilden.

In eine Beschreibung der Cyanverbindungen müssen demnach Substanzen (z. B. die der Cyanurreihe) einbezogen werden, die selbst das einwertige Cyan- oder Isocyanradikal nicht enthalten.

2. Dicyan. Cyan vermag in freiem Zustande nicht zu existieren. Sobald man den Cyanrest aus Verbindungen abscheidet, verdoppelt er sich und bildet das Dicyan N⋮C.C⋮N, das durch Gay-Lussac im Jahre 1815 entdeckt wurde. Es hieß früher Cyan und wird auch heute meist noch so genannt. In dem Zusammenschluß zweier einwertiger Reste zu einem Molekül gleicht das Cyan den Halogenatomen und anderen Radikalen (Methyl, Amid usw.).

Gleichartiges chemisches Verhalten zeigen Dicyan und Chlor gegenüber dem Kalium, das in beiden Gasen verbrennt, gegenüber der schwefligen Säure, die zu Schwefelsäure oxydiert wird, und gegenüber der Kalilauge, die von Dicyan in Kaliumcyanid CNK und -cyanat OCNK, von Chlor in Kaliumchlorid ClK und -hypochlorit ClOK übergeführt wird. Die Analogie mit den Halogenen erstreckt sich weiter auf

die Wasserstoffverbindungen (Blausäure, Salzsäure) und die Metallverbindungen (Cyankalium und Chlorkalium kristallisieren beide in Würfeln oder Oktaëdern, Cyansilber und Chlorsilber sind gleich aussehende weiße, in Ammoniak lösliche Niederschläge). Auch lassen sich in organischen Verbindungen Halogenatome durch Cyanreste und umgekehrt ersetzen. Aus diesen Gründen soll das Dicyan gleich einem Element vor den übrigen Cyanverbindungen besprochen werden, obwohl es vom Standpunkte der organischen Chemie als Nitril der Oxalsäure seinen Platz erst nach dem Cyanwasserstoff und den Nitrilen haben könnte.

Die Hydrolyse des Dicyans zu Oxalsäure HOOC.COOH beweist einerseits in Uebereinstimmung mit der Dampfdichte 52, daß die Moleküle des Gases sich aus 2 CN-Gruppen zusammensetzen, andererseits, daß in den beiden Gruppen die Kohlenstoffatome unmittelbar verbunden sind und die Formulierungen als Diisocyan C:N.N:C oder als Cyanisocyan N:C.N:C ausscheiden.

Diisocyan scheint sich zu bilden, wenn das Tetrabromid $Br_2C:N.N:CBr_2$ mit Zinkstaub behandelt wird; eine nähere Untersuchung fehlt, doch sind als Produkte der Hydrolyse Hydrazin und Ameisensäure wahrscheinlich gemacht.

Dicyan entsteht aus den Elementen nur schwierig; vorteilhaft ist es, einerseits mit hoher Temperatur starken Druck zu vereinigen, andererseits der Kohle Kaliumcarbonat zuzumischen, d. h. durch Kalium die Vereinigung vermitteln zu lassen. Eine ergiebigere Bildungsweise des Dicyans, die zu seiner Entdeckung führte und noch heute zu seiner Darstellung dient, ist die Zerlegung von Quecksilbercyanid durch starkes Erhitzen:

$$(CN)_2Hg = (CN)_2 + Hg.$$

Setzt man Quecksilberchlorid zu, so tritt der Zerfall schon bei weniger hoher Temperatur ein:

$$(CN)_2Hg + HgCl_2 = (CN)_2 + 2HgCl.$$

Aus wässeriger Lösung läßt sich das Gas entwickeln, wenn man eine konzentrierte Lösung von Cyankalium in Kupfervitriollösung fließen läßt und das abgeschiedene Kupfercyanid durch Erwärmen zerlegt:

$$2(CN)_2Cu = (CN)_2 + 2CN.Cu.$$

Das Kupfercyanür gibt den Rest des Cyans ab, wenn es nach dem Auswaschen mit Eisenchloridlösung oder mit Braunstein und Essigsäure erwärmt wird. Der Zusammenhang mit der Oxalsäure zeigt sich im Auftreten des Dicyans beim Erhitzen von Ammoniumoxalat und von Oxamid mit Phosphorpentoxyd. In geringer Menge wird es in den Hochofengasen angetroffen.

Dicyan ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch und dem spezifischen Gewicht 1,8064 (Luft = 1). Bei —21° unter gewöhnlichem oder bei +20° unter 4 Atmosphären Druck wird es flüssig und hat dann das spezifische Gewicht 0,866. Seine kritische Temperatur ist 124,0°, sein kritischer Druck 61,7 Atmosphären. Bei —34,4° erstarrt es kristallinisch. Wasser löst 4, Alkohol 23 Vol. des Gases. An der Luft verbrennt es mit pfirsichblütroter, bläulich und ganz außen grünlich gesäumter Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff. Die Verbrennungswärme zeigt an, daß Dicyan eine endotherme Verbindung ist. Die Flamme gibt ein charakteristisches Spektrum.

Dicyan ist ein starkes Gift, das ganz ähnlich wie Blausäure (s. S. 801), doch weniger plötzlich wirkt.

Gegen hohe Temperaturen ist es zwar recht beständig, doch wandelt es sich in Berührung mit chemisch wirksamen Mitteln leicht um. Schon die wässerige Lösung wird nach einiger Zeit dunkel und scheidet dann einen braunen Körper ab, während sich in der Lösung Ammoniumcyanid, -formiat, -oxalat und Harnstoff finden. Dem braunen Körper hat man den Namen Azulmsäure oder Azulminsäure beigelegt und die Zusammensetzung $C_4H_5N_5O$ (aber auch $C_3H_6N_3O$) zugeschrieben. Um 500° wird Cyangas polymerisiert zu Paracyan oder Cyanur $(CN)_x$, einer braunschwarzen, lockeren und unlöslichen Masse, die sich bei 860° wieder in Dicyan zurückverwandelt. Paracyan bleibt als Rückstand bei der Zerlegung von Quecksilber- und Silbercyanid durch Glühen und bildet sich auch beim Erhitzen von Cyanurjodid und Azulmsäure. Beim Durchschlagen elektrischer Funken zerfällt Dicyan in seine Elemente, nach Berthelot bildet sich dabei auch Paracyan. Eine Mischung des Dicyans mit Sauerstoff verwandelt sich im ultravioletten Lichte in Kohlendioxyd und Stickstoff. Mit Wasserstoff verbindet sich Dicyan bei 500° zu Blausäure. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Aethylendiamin $H_2N.CH_2.CH_2.NH_2$, von schwefliger Säure zu Blausäure reduziert:

$$(CN)_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2CNH + H_2SO_4.$$

Kalium und Natrium verbrennen bei gelindem Erwärmen in Cyangas zu CNK und CNNa, auch Zink, Cadmium und Eisen reagieren bei 300° mit dem Gas. Beim Glühen von Kaliumcarbonat im Strome von Dicyan, auch beim Einleiten des Gases in Kalilauge entstehen Kaliumcyanid und -cyanat. Ist eine geringe Menge Aldehyd zugegen, so bildet sich in der wässerigen Lösung nur Oxamid $H_2N.CO.CO.NH_2$. Mineralsäuren hydrolysieren das Dicyan über das Oxamid zu Oxalsäure:

$$NC.CN + 4\,H_2O = HOOC.COOH + 2\,NH_3.$$

Eine quantitative Hydrolyse bis zum Oxamid $H_2N.OC.CO.NH_2$ bewirkt eine Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwas Kalilauge. Jod-

wasserstoff erzeugt in der Wärme Glykokoll $H_2N.CH_2.COOH$. Mit überschüssigem trockenen Ammoniak bildet trockenes Dicyan pechschwarze glänzende Blättchen, Hydrazulmin genannt. Dicyan vereinigt sich mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff zu Flaveanwasserstoff $H_2N.CS.CN$ (Gay-Lussac), der in Form gelber unbeständiger Nadeln aus Chloroformlösung erhalten wird. Leitet man Dicyan in eine alkoholische Lösung von Natriumhydrosulfid, so entsteht das Natriumsalz des Rubeanwasserstoffes (Dithiooxamid) $H_2N.CS.CS.NH_2$ (Wöhler), aus dessen Lösung die freie Verbindung durch Ansäuern in gelbroten glänzenden Kriställchen abgeschieden wird. Diese erhält man sogleich, wenn man Dicyan zusammen mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in Alkohol leitet. Hydrolyse führt beide Verbindungen in Oxalsäure über. Anlagerung von 1 Mol. Alkohol an Dicyan ergibt den Aethylester der Cyanimidokohlensäure $NC.C(:NH)OC_2H_5$, von 2 Mol. den Diimidooxalsäure-Diäthylester $H_5C_2O(HN:)C.C(:NH)-OC_2H_5$. Die Umsetzung des Dicyans mit anderen organischen Verbindungen führt ebenfalls vielfach zu Abkömmlingen der Oxalsäure. Ueber die Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid s. bei den Säurecyaniden im Abschnitt „Nitrile" S. 807 und 808.

3. **Cyanwasserstoff.** Cyanwasserstoff (Blausäure), das Nitril der Ameisensäure, ist die einfachste Cyanverbindung. Zur Strukturfrage ist zu sagen, daß man der Blausäure und ihren Salzen von jeher die Formeln $H.C \vdots N$ und $Me.C \vdots N$ zugeschrieben hat. Die Beobachtung jedoch, daß durch Umsetzung von Jodalkylen mit Cyansilber Isonitrile (s. Abschnitt 5) erhalten werden, zwingt zur Annahme einer Formel Me.NC. Da sich die Isonitrile bei erhöhter Temperatur in Nitrile umlagern, so beweist die ebenfalls beobachtete Entstehung von Nitrilen aus Cyankalium nichts zugunsten der alten Formel. Esl iegt kein Grund vor, die kristallisierten einheitlichen Salze als Gemische von zwei isomeren Verbindungen anzusehen. Wohl aber mag dies für die Blausäure zutreffen. Ihre Formel $H.C \vdots N$ ergibt sich aus ihrer Bildung aus Formamid, aus Chloroform und aus Acetylen. Die gleichzeitige Entstehung von Methylcyanid $CH_3.CN$ und Methylisocyanid $CH_3.NC$ bei der Umsetzung von Blausäure mit Diazomethan in Aether kann dadurch erklärt werden, daß Blausäure zugleich Cyan und Isocyanwasserstoff ist (Tautomerie). Wenn eine wässerige Lösung des Cyankaliums mit energischen Alkylierungsmitteln schon bei niederer Temperatur neben Isonitril viel Nitril gibt, so spricht dies ebenfalls für die Tautomerie der freien Blausäure, da das Salz in Lösung stark hydrolytisch gespalten ist. Nimmt man im Isocyanwasserstoff nach Nef das C als zweiwertig an, so ist die Blausäure nichts anderes als das Imin H.N:C des Kohlenoxyds O:C; beiden Verbindungen ist die Eigenschaft stark giftig zu wirken, sich an das Hämoglobin des Blutes anzulagern, gemeinsam. Ganz ähnlichen Tautomerie-Erscheinungen begegnet man bei der salpetrigen und schwefligen Säure. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formel mit Hilfe der Hydrolyse, die bei der Unterscheidung der Nitrile von den Isonitrilen gute Dienste leistet, ist nicht möglich, da die aus beiden Formeln abzuleitenden Produkte dieselben sind (Ameisensäure und Ammoniak).

3a) Die Säure. Die Blausäure wurde von Scheele 1782 entdeckt, als er Blutlauge mit Schwefelsäure vermischte und destillierte, und von ihm als die farbbedingende Materie im Berlinerblau angesehen. Ihre Elementarbestandteile Kohlen-, Wasser- und Stickstoff ermittelte 1787 Berthollet. Eine zusammenfassende Arbeit über die Blausäure und ihre Salze erschien im Jahre 1815 von Gay-Lussac. Er verglich sie mit dem Schwefelwasserstoff und schlug für das mit Wasserstoff vereinigte zusammengesetzte Radikal den Namen Cyanogène (Blaustoff) vor. Obwohl die Cyanide bei höherer Temperatur leicht entstehen, sind sie doch als Mineralien nicht bekannt. Freie Blausäure tritt in der Natur nur in Pflanzen auf. Man hat sie in einer großen Zahl verschiedener Arten nachgewiesen, sehr oft in Begleitung von Benzaldehyd. Sie bildet sich bei der durch Enzyme bewirkten Spaltung verschiedener Glukoside. Das verbreitetste von diesen ist das Amygdalin (Benzaldehydcyanhydrindiglukosid). In den letzten Jahren hat man mehrere andere Cyanhydrin- oder Nitrilglukoside aufgefunden: Laurocerasin, Phaseolunatin oder Linamarin (Acetoncyanhydringlukosid), Prulaurasin, Sambunigrin, Durrhin, Vicianin, Lotusin, Gynocardin, Karakin und Corynocarpin. Ueber das Vorkommen und die verschiedenen Spaltstücke dieser Pflanzenstoffe gibt der Artikel „Glukoside" Auskunft. Besonders reich an freier Blausäure ist der japanische Baum Pangium edule Reinw., dessen Blätter mehr als 1%, auf den Trockengehalt bezogen, enthalten. Die offizinellen Aqua amygdalarum amararum (Bittermandel-) und Aqua lauro-cerasi (Kirschlorbeerwasser) enthalten als wirksamen Bestandteil Blausäure in geringen Mengen. In bestimmte Liköre gelangt sie aus den Kernen der verwendeten Früchte.

Auf künstlichem Wege entsteht Blausäure aus einer Mischung von Acetylen und Stickstoff im elektrischen Lichtbogen:

$$HC:CH + N_2 = 2HCN.$$

Statt des fertigen Acetylens kann auch

Wasserstoff mit feinverteiltem Kohlenstoff oder mit Methan angewandt werden. Sie bildet sich ferner aus Cyan und Wasserstoff bei der dunklen elektrischen Entladung:

$$NC.CN + H_2 = 2HCN;$$

aus den Gasen, die bei der trockenen Destillation der Melasseschlempe entweichen, beim Erhitzen auf 1000°; durch Wasserabspaltung aus Formamid beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd $HCONH_2 = HCN + H_2O$ oder aus Formoxim beim Kochen mit Wasser: $H_2C{:}NOH = HCN + H_2O$. Man beobachtet ihr Auftreten häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Verbindungen. Beim Erhitzen von Natriumnitrit mit Natriumacetat entsteht sie in beträchtlicher Menge neben ihrem Natriumsalz:

$$NO_2Na + CH_3CO_2Na = NaOH + NOCH_2CO_2Na$$
$$NOCH_2CO_2Na = HCN + HNaCO_3.$$

Im rohen Leuchtgase aus Steinkohlen ist sie zu etwa 0,2 Volumprozent enthalten. Ihr Kaliumsalz bildet sich beim Verschmelzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Kali — eine Reaktion, die zur Entdeckung der Blausäure führte (s. oben), ihr Ammoniumsalz beim Ueberleiten von Ammoniak über gühende Kohlen und beim Erhitzen von Chloroform und Ammoniak unter Druck:

$$CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4.CN + 3NH_4Cl.$$

Aus diesen Salzen ist sie leicht in Freiheit zu setzen.

Darauf beruht ihre Darstellungsweise. Man läßt eine kalte Mischung gleicher Raumteile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf das gewöhnliche 98prozentige Cyankalium (in Stücken) tropfen. Der entweichende Cyanwasserstoff enthält nur Spuren Wasser und wird in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Ebensogut kann man vom Ferrocyankalium, gelben Blutlaugensalz, ausgehen, dem man vorteilhaft eine geringe Menge eines Kupfersalzes beimischt. Wasserfrei wird die Blausäure, wenn man die Dämpfe ein auf 30° erwärmtes Rohr mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums passieren läßt. Wird trockenes Schwefelwasserstoffgas über Quecksilbercyanid geleitet und das Gasgemisch vom überschüssigen Schwefelwasserstoff mittels Bleicarbonat befreit, so ist das Produkt ebenfalls wasserfreie Blausäure. Gasgemischen wie dem rohen Leuchtgas entzieht man die Blausäure mittels kalter basischer Magnesium- oder Aluminiumlösungen, die bei gelindem Erwärmen wieder die Blausäure abgeben. Auch aus der berlinerblauhaltigen Gasreinigungsmasse kann man technisch unter Zuhilfenahme von Quecksilbersalzen Blausäure darstellen.

In reinem Zustande ist die Blausäure eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei 26,5° siedet und bei —15° zu einer faserigen Kristallmasse erstarrt. Ein Tropfen verdunstet an der Luft so rasch, daß er teilweise fest wird. Ihr spezifisches Gewicht beträgt bei 18° 0,6969. Sie verbrennt mit wenig leuchtender, violetter Flamme. Mit Wasser, Alkohol, Aether mischt sie sich in jedem Verhältnis. Als sehr schwache Säure leitet sie den elektrischen Strom schlecht.

Blausäure ist eines der stärksten und durch ihre Flüchtigkeit eines der gefährlichsten Gifte. Zwar läßt sie sich durch ihren eigentümlichen Geruch nach bitteren Mandeln leicht wahrnehmen, doch werden die Geruchsnerven bald von einer vorübergehenden Lähmung befallen. Sie vergiftet die Enzyme des Körpers, bildet im Blute Cyanhämoglobin und lähmt das Zentralnervensystem, in erster Linie das Atemzentrum. Die Symptome der Vergiftung sind Atemnot, Pupillenerweiterung und stierer Blick, dann Krämpfe und lautes Aufschreien; Gegenmittel Bewegungen, welche die Atmung fördern, frische Luft, kalte Begießungen und Eingabe einer 3prozentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oder einer Lösung von Kaliumpermanganat — chemischen Mitteln, die Blausäure in Oxamid verwandeln. Größere Mengen des Giftes töten auf der Stelle. Für einen erwachsenen Menschen ist die tödliche Dosis 0,06 g. Auch niedere Lebewesen werden durch Blausäure in ihrer Entwickelung gehemmt, zum mindesten solange ihre Dämpfe anwesend sind.

Von den chemischen Eigenschaften der Blausäure ist die Säurenatur so wenig ausgeprägt, daß sie blaues Lackmuspapier nur schwach rötet und daß ihre Alkalisalze in Lösung stark basisch reagieren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden — ein Vorgang, der durch ein Gleichgewicht begrenzt, also bis zu einem gewissen Grade auch umkehrbar ist. An der Luft geben darum die einfachen Cyanide Blausäure ab. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Ammoniumformiat und Abscheidung brauner Flocken (Azulmsäure, s. oben Dicyan). Geringe Mengen starker Säuren, die das Alkali des Glases neutralisieren, verhüten diesen Zerfall. Bei der freiwilligen Zersetzung wasserfreier Blausäure in Gegenwart eines Stückchens Cyankalium hat man neben den braunen Körpern ein Polymerisationsprodukt in weißen Kristallen erhalten, das man für Amidomalonsäurenitril $NC.CH(NH_2).CN$ zu halten berechtigt ist, weil es durch Kochen in Glykokoll $H_2N.CH_2.COOH$, Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird. Hydrolyse des Cyanwasserstoffs zu Ameisensäure bewirken nicht nur die Alkalien, sondern auch beim Erwärmen verdünnte Mineralsäuren. Demnach kann der Cyan-

wasserstoff als Nitril der Ameisensäure gelten:

$$H.C⋮N \xrightarrow{H_2O} H.C{\lower{}}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{O}$$

Formonitril — Formamid

$$\xrightarrow{H_2O} H.C\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{O} + H.NH_2$$

Ameisensäure

Konzentrierte Schwefelsäure läßt Kohlenoxyd entstehen: $H.COOH = CO + H_2O$.

Darum ist bei der Darstellung der Blausäure eine gewisse Verdünnung der Schwefelsäure einzuhalten.

Der hydrolytische Zerfall in Ameisensäure und Ammoniak wird ebensogut durch die Isocyanformel erklärt:

$$H.N:C \xrightarrow{H_2O} H.N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}$$

Blausäure — tautomeres Formamid

$$\xrightarrow{H_2O} H.NH_2 + O:C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}$$

Ameisensäure

Aus blausäurehaltigen Gasen läßt sich durch Erhitzen mit Wasserdampf auf 1000 bis 1300° technisch Ammoniak gewinnen. Mit trockenen Halogenwasserstoffen und mit mehreren Metallchloriden wie $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ verbindet sich Cyanwasserstoff zu kristallinischen Additionsverbindungen, z. B. mit HCl im Verhältnis 1:1 zu Formimidchlorid $H.C(:NH)Cl$ (vielleicht liegt aber das dimolekulare $H_2N\overset{Cl}{\underset{H}{C}}-C\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH}$ vor) und im Verhältnis 2:3 zu einem Chlorhydrat dieser dimolekularen Verbindung. Geht die Einwirkung des Chlorwasserstoffes in alkoholischer Lösung vor sich, so entstehen Mischkristalle von Verbindungen des Iminoformylcyanids $HN:CH.CN$ (früher für das salzsaure Salz des Formimidoäthers $H.C(:NH).OC_2H_5$ gehalten). Diese Verbindung selbst, ein Dimeres der Blausäure, erhält man durch Umsetzung des in Aether verteilten Kristallpulvers mit Natriumhydroxyd. Sie bildet sublimierbare Kristalle, schmilzt bei 87°, siedet bei 120 bis 125° und wird von Säuren und Laugen leicht in Ammoniak und Ameisensäure gespalten. Wässerige konzentrierte Salzsäure verwandelt die Blausäure in Formamid $H.CO.NH_2$. Das Oxim des Formamids $H.C(:NOH).NH_2$, auch Isouretin genannt, isomer mit Harnstoff, erhält man beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Blausäure und Hydroxylamin. Naszierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) reduziert den Cyanwasserstoff zu Methylamin:

$$H.C⋮N + 4H = H.CH_2.NH_2.$$

Seinerseits lagert sich der Cyanwasserstoff an ungesättigte Verbindungen an, wobei der Cyanrest erhalten bleibt. Aldehyde und einfachere Ketone gehen dabei in Cyanhydrine oder Oxynitrile (s. Abschnitt 4) über:

$$>CO + HCN = >C\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CN}.$$

Unter Umständen vermag auch die Aethylenbindung, wenn sie einer Keton- oder Carboxylgruppe benachbart ist, z. B. im Carvon, Blausäure zu gesättigten Nitrilketonen oder Nitrilcarbonsäuren zu addieren. Das gleiche gilt für die $>C=N$-Bindung in den sogenannten Schiffschen Basen und in den aliphatischen Oximen und Hydrazonen:

$$CH_3.CH:N.C_2H_5 + HCN =$$

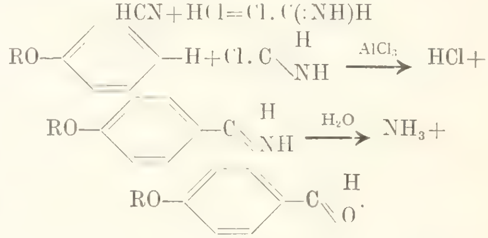
Aethyläthylidenimin

$$CH_3.CH(CN).NH.C_2H_5.$$

α-Cyandiäthylamin

Zur Synthese aromatischer Aldehyde läßt sich die Blausäure verwenden, wenn man sie im Verein mit Aluminiumchlorid auf Phenole und Phenoläther einwirken läßt; als Zwischenprodukte fungieren dabei Formimidchlorid und Aldehydimine:

$$HCN + HCl = Cl.C(:NH)H$$



Ueber die Sandmeyersche Reaktion s. Abschnitt 4 „Nitrile". Mit Hilfe von Diazomethan läßt sich in der Blausäure das H durch CH_3 ersetzen, man kommt so vom Formo- zum Acetonitril $CH_3.CN$; daneben entsteht Isoacetonitril oder Methylcarbylamin $CH_3.N:C$. Chlor gibt mit Blausäure Chlorcyan $Cl.CN$.

Nachweisen läßt sich die Blausäure durch den weißen käsigen Niederschlag von Silbercyanid, den ihre Lösungen mit Silbernitrat geben, besser noch durch Kochen ihrer alkalischen Lösung mit eisenoxydhaltiger Ferrosalzlösung und Ansäuern, worauf Berlinerblau-Flocken Cyan anzeigen, oder durch Eindampfen mit wenig Schwefelammoniumlösung und Zugabe von Ferrisalzlösung, die durch das entstandene Rhodanammonium tiefrot gefärbt wird (gelingt noch bei einer Verdünnung 1:400000).

Bei den Salzen der Blausäure hat man die normalen von den komplexen zu unterscheiden.

3b) Normale Cyanide entstehen allgemein aus der Säure mit Metallbasen oder

durch doppelte Umsetzung. Die Alkalicyanide erhält man auch aus den Metallen mit Cyangas unter Feuererscheinung:

$$(CN)_2 + 2K = 2KCN.$$

Sie sowohl wie die Erdalkalicyanide sind in Wasser leicht löslich, reagieren alkalisch, werden durch Kohlensäure zerlegt, sind aber in der Glühhitze beständig. Die Cyanide der Schwermetalle dagegen lösen sich, wenn man vom Quecksilber absieht, in Wasser kaum und setzen sich nur mit starken Säuren um. Beim Glühen zerfallen die Cyanide der edlen Metalle in Cyangas und Metall.

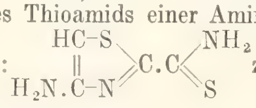
Die löslichen Cyanide sind starke Gifte; aus ihnen wird von der Säure des Magens Blausäure frei gemacht.

In der großen Zahl der dargestellten und beschriebenen Cyanide und Doppelcyanide haben nur einige, diese aber in hervorragendem Maße, allgemeine Bedeutung. Ueber die einzelnen Salze bringen die Artikel über die zugehörigen Metalle das Nähere. Hier seien nur die Umwandlungen genannt, die den Cyanrest in den Salzen betreffen.

Das Kaliumcyanid oder Cyankalium CNK bildet sich beim Glühen eines Gemenges von Aetzkali oder Pottasche mit stickstoffhaltiger Kohle (aus Blut, Horn, Leder usw.) oder mit reiner Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Ammoniak:

$$K_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2CNK + 3H_2O.$$

Die anderen technischen Prozesse zur Gewinnung des in der Galvanoplastik und seit 1890 zum Ausziehen von Golderzen viel begehrten Cyankaliums gründen sich auf obengenannte Bildungsweisen der Blausäure. Man fängt sie in Kalilauge auf und dampft im Vakuum ein. An der Luft erhitzt, geht Kaliumcyanid CNK in Kaliumcyanat OCNK über. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Cyankaliumlösung ein, so färbt sie sich dunkel und scheidet dann gelbe Nadeln von Chrysean ab, dem wahrscheinlich die Formel eines Thioamids einer Aminothiazolcarbonsäure:



zukommt.

Das Natriumcyanid wird ebenfalls in großen Mengen dargestellt, indem man Ammoniak in geschmolzenes Natrium, dem Holzkohlenpulver zugesetzt ist, einleitet. Bei 300 bis 400° entsteht bei diesem Prozeß Natriumamid $NaNH_2$, bei 400 bis 600° Natriumcyanamid $CN.NNa_2$ und bei 800° Cyannatrium:

$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$$
$$2NaNH_2 + C = CN.NNa_2 + 2H_2$$
$$CN.NNa_2 + C = 2CNNa.$$

Ammoniumcyanid $CNNH_4$ entsteht durch direkte Vereinigung von Blausäure und Ammoniak und infolgedessen bei den Prozessen, durch die Blausäure mit Hilfe von Ammoniak gewonnen wird. Es dissoziiert leicht. An Aldehyde und Ketone lagert es sich an; dabei bilden sich unter Wasserabspaltung α-Amidosäurenitrile.

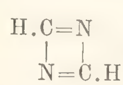
Baryumcyanid wird durch Erhitzen von Baryumcarbid in Stickstoff gewonnen:

$$BaC_2 + N_2 = (CN)_2Ba.$$

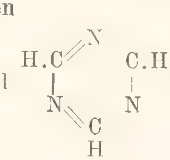
Von den übrigen Cyaniden ist noch das Quecksilbercyanid $(CN)_2Hg$ hervorzuheben, das schon Scheele in Händen hatte. Seine Eigenschaften weichen nämlich in mancher Beziehung von denen der übrigen Cyanide ab. Die farblosen Prismen lösen sich nicht nur leicht in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aether. Den elektrischen Strom leitet es nicht meßbar. Zwar wird es von Schwefelwasserstoff zerlegt, gibt aber weder mit Silbernitrat den weißen Niederschlag von Cyansilber noch mit verdünnter Kalilauge den von Quecksilberoxyd, sondern in beiden Fällen gelöst bleibende Doppelverbindungen. Sein Zerfall in Quecksilber und Cyan beim Erhitzen dient zur Darstellung des Cyans. Es übt die Giftwirkung der Blausäure und des Quecksilberchlorids zugleich aus.

Die Cyanide bilden mit ihresgleichen und anderen Salzen meist wohlkristallisierte Doppelverbindungen. So werden die unlöslichen Cyanide, z. B. Cyansilber, von Lösungen anderer Cyanide aufgenommen. Diese Doppelverbindungen scheiden sich in zwei Gruppen, erstens solche, in deren Lösung die Metalle und die Blausäure durch die gebräuchlichen Reagentien nachzuweisen, also als einfache Ionen vorhanden sind, und zweitens in komplexe Salze. Dieser Unterschied ist aber nur graduell und eine scharfe Grenze läßt sich nicht ziehen.

3c) Komplexe Cyanide. Sie lassen sich von den beiden hypothetischen polymeren Blausäuren



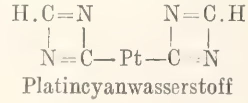
und



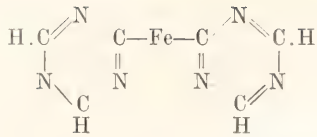
ableiten.

Dicyanring Tricyan- oder Cyanurring

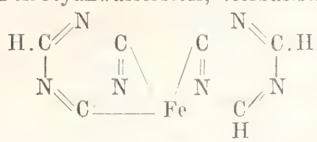
Atome von Schwermetallen vermögen Reste dieser Säuren zu einer komplexen Säure zu vereinigen, in der die noch vorhandenen Wasserstoffatome wie in gewöhnlichen Säuren durch Metallatome oder Alkylgruppen vertretbar sind. Von solchen komplexen Säuren sind die wichtigsten



Platincyanwasserstoff



Ferrocyanwasserstoff, vierbasisch



Ferricyanwasserstoff, und diesem entsprechend Kobalticyanwasserstoff, dreibasisch.

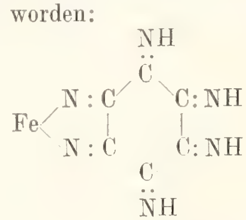
Gegenüber dem metallhaltigen komplexen Säureion versagen die gewöhnlichen Reaktionen auf Blausäure, soweit sie Ionenreaktionen sind. Das gleiche gilt für die in dem Säurekomplex enthaltenen Metallatome, die erst nach Zerstörung der Cyanverbindung wieder in selbständige Ionen übergeführt werden können.

Ein Beweis ist für den ringförmigen Zusammenhang der Cyanreste in den Komplexsalzen nicht erbracht worden. Unter Verneinung dieser Struktur hat A. Werner seine Theorie der Nebenvalenzen auf die komplexen Cyanide angewandt und sie mit dem Metallammoniaksalzen in eine Linie gestellt. Er denkt sich die 4 bezw. 6 (Koordinationszahl) Cyanreste in einer Sphäre um das Metallatom — und zwar in den Ecken eines Quadrates bezw. eines Oktaëders, in dessen Mittelpunkt das Metallatom steht; dieser Komplex bildet das eine Ion; außerhalb dieser Sphäre befinden sich die Atome oder Gruppen, welche bei der elektrolytischen Dissoziation als entgegengesetzt geladene Ionen fungieren. Wie diese Anschauung von dem inneren Bau der komplexen Cyanide sich auf den Vergleich mit anderen Metallkomplexverbindungen stützt, in deren Gebiet die Wernersche Theorie eine ausgezeichnete Rolle gespielt hat (vgl. auch S. 805 Eisenpentacyanverbindungen), so finden die Ringformeln in dem Umstande einen starken Halt, daß Kohlenstoff-Stickstoffringe mannigfacher Art und besonders mit 6 Gliedern (Triazine) bekannt sind und sich auch einige andere Cyanverbindungen, in denen kein komplexbildendes Metallatom mitspielt, mit Leichtigkeit zu trimeren Körpern (Cyanursäure, Melamin, Kyaphenin usw.) umformen, von deren Eigenschaften eine Formel mit einem Sechsring gute Rechenschaft ablegt.

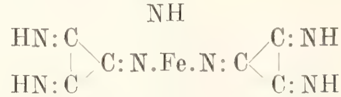
Die Platincyanwasserstoffsäure bildet goldgelbe, in wasserhaltigem Zustande zinnoberrote Kriställchen und ist noch bei 140° beständig. Ein Teil ihrer Salze, namentlich das sogenannte Baryumplatincyanür $Pt(CN)_4Ba+4H_2O$, zeigt ein hervorragendes Farbenspiel (vgl. Platin im Artikel „Osmiumgruppe").

Obwohl das Doppelsalz von Cyansilber und Cyankalium die Reaktionen der Silber- und Cyanionen gibt, so scheint ihm doch eine komplexe Silbercyanwasserstoffsäure (vgl. unten 5 „Isonitrile" S. 809) zugrunde zu liegen, denn wenn man in dem Doppelsalz das K durch Ag ersetzt, so erhält man ein vom Cyansilber CNAg verschiedenes Silbersalz $Ag(CN)_2Ag$.

Ferrocyanwasserstoffsäure scheidet sich ebenso wie Ferricyanwasserstoffsäure ab, wenn man starke Lösungen ihrer Salze mit starken Säuren versetzt (vgl. den Artikel „Eisengruppe"). Auf dieselbe Weise erhält man Kobalticyanwasserstoffsäure in farblosen Nadeln. Diese Verbindungen vermögen sich an Aether und andere organische Oxyde, an Alkohole, Ester und Ketone anzulagern, wobei man anzunehmen hat, daß das basisch fungierende Sauerstoffatom der organischen Verbindung vierwertig ist (Oxoniumbasen). Die Ester der Ferrocyanwasserstoffsäure geben bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Alkylaminsalze. Demnach tragen also die N-, nicht die C-Atome die Alkylgruppen. Mit Rücksicht darauf sind für Ferrocyanwasserstoff noch die Formeln aufgestellt worden:



und



Die nicht sonderlich beständigen Säuren bilden sehr beständige Salze. Die gelblichen Niederschläge, welche Cyankalium in Lösungen von Eisensalzen hervorruft (reines Ferro- und Ferricyanid, $Fe(CN)_2$ und $Fe(CN)_3$, hat man bisher nicht erhalten können), lösen sich auf weiteren Zusatz von Cyankalium auf unter Bildung der komplexen Salze Kaliumferro- und Kaliumferricyanid. Ebenso erzeugt Cyankalium in Kobaltoxydulsalz-Lösungen eine hellbraune Fällung von Kobaltocyanid $Co(CN)_2$, das sich in überschüssigem Cyankalium zu Kaliumkobaltocyanid $Co(CN)_6K_4$ löst, an der Luft aber zugleich Sauerstoff aufnimmt und das Kaliumkobalticyanid $Co(CN)_6K_3$ bildet — ein Vorgang, der für die Analyse wichtig ist, weil Nickel nur ein leicht zerlegbares Doppelsalz $(CN)_4NiK_2$ bildet (vgl. auch die Trennung des Kupfers von Cadmium).

Im Kaliumferrocyanid, Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür oder gelben Blutlaugensalze $Fe(CN)_6K_4+3H_2O$ nahm Gay-Lussac zuerst das Radikal Ferrocyan

an, entgegen Berzelius, der es als Doppelsalz von Eisencyanür und Cyankalium deutete salze des Ferrocyanwasserstoffs sind das Die Gewinnung des Salzes im großen ist mit der des Cyankaliums verknüpft (vgl. die Artikel „Eisengruppe" und „Leuchtgas"). Ferri- Berlinerblau und seine Verwandten wie Turnbulls Blau, Williamsons Violett usw. Das Berlinerblau wurde zufällig von dem Berliner Farbkünstler Diesbach im Jahre 1704 entdeckt und ist die am längsten bekannte und am meisten verwendete Cyanverbindung. Mit Kalilauge bildet der Farbstoff unter Abscheidung von Eisenhydroxyd Ferrocyankalium zurück, das übrigens auf diesem Wege erst 45 Jahre nach dem Berlinerblau von Macquer entdeckt und als „phlogistisiertes Alkali" beschrieben wurde. Das Kupfersalz des Ferrocyanwasserstoffs (Hatchetts Braun) fällt aus wässerigen Lösungen rotbraun aus; mit seiner Hilfe können sehr geringe Spuren von Kupfer nachgewiesen werden.

Das Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, Kaliumeisencyanid oder rote Blutlaugensalz $Fe(CN)_6K_3$ wurde 1822 durch L. Gmelin entdeckt und entsteht aus dem gelben Blutlaugensalz durch Oxydation.

Während die Beschreibung der komplexen Metallcyanide ihren Platz in den Artikeln über die zugehörigen Metalle hat, ist an dieser Stelle hervorzuheben, daß ein neuerdings aufgefundenes β-Ferricyankalium $Fe(CN)_6K_3 + H_2O$ zu dem mit ihm isomeren roten Blutlaugensalze (α-Verbindung), aus dem es mit Salzsäure entsteht, vermutlich im Verhältnis von Isocyan- zu Cyanverbindung steht. Das α-Salz gibt nämlich wie die Nitrile in alkoholischer Lösung mit Salzsäure einen Imidoäther, den Ferroimidoäther $H_3FeC_6(:NH)_6(OC_2H_5)_6.2HCl$, das β-Salz einen solchen Körper aber nicht. Mit Kaliumpersulfat entwickelt jenes reichlich Cyanwasserstoff, dieses dagegen Isocyansäure. Da das β-Ferricyankalium namentlich durch Ammoniak leicht in rotes Blutlaugensalz zurückverwandelt werden kann, so gilt das Schema:

$$Fe(.C \vdots N)_6K_3 \underset{\text{OH-Ionen}}{\overset{\text{H-Ionen}}{\rightleftarrows}} Fe(.N:C)_6K_3$$

rotes α-Salz grünes β-Salz.

Das im Jahre 1849 von Playfair entdeckte Nitroprussidnatrium $Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2H_2O$ enthält von den sechs Cyanresten, die im Molekül der Eisencyanwasserstoffverbindungen vereinigt sind, nur noch fünf und statt des sechsten die Nitrosogruppe (vgl. den Artikel „Nitrosoverbindungen"). In den letzten Jahren hat K. A. Hofmann gezeigt, daß die Nitrosogruppe durch andere Gruppen, die nicht Radikale zu sein brauchen, wie durch Wasser, Ammoniak, den Arsenig- und Schwefligsäurerest, vertreten werden kann. Er ist zu einer Reihe von Eisenpentacyanverbindungen gelangt, in denen die Koordinationszahl stets 6, das Eisenatom entweder zwei- oder dreiwertig und die Zahl der mit dem Komplex verbundenen Metallionen verschieden ist je nach der Basizität des sechsten Komplexbestandteils und der Wertigkeit des Eisenatoms, die einen Teil dieser Basizität in Anspruch nimmt. Als Beispiel für diese Ferro- und Ferripentacyan-, kürzer Prusso- und Prussiverbindungen, seien nur genannt: Prussoammoniaknatrium $\{Fe^{II}(CN)_5NH_3\}Na_3$ und Prussiammoniaknatrium $\{Fe^{III}(CN)_5NH_3\}Na_2$. Man hat zwar für das Nitroprussidnatrium Strukturformeln in der Art, wie sie oben für Ferro- und Ferricyanwasserstoff gegeben sind, aufgestellt, doch ist unter ihnen keine besonders plausible. Bei den Eisenpentacyanverbindungen lassen sich die verschiedenwertigen neu eingetretenen Gruppen und Moleküle schwerlich in einfachen auf der Valenztheorie fußenden Strukturformeln unterbringen. Hier leistet die Wernersche Koordinationstheorie die besten Dienste (vgl. den Artikel „Valenzlehre"). Nach ihr sind sechs Gruppen, Reste, Atome oder Moleküle erforderlich, damit der Raum um das Eisenatom erfüllt wird (s. S.804). Alles was sonst noch gebunden werden kann, wie hier die Alkaliatome, steht außerhalb des Komplexes und bildet in Lösung das entgegengesetzt geladene Ion.

Zu den Eisenpentacyanverbindungen gehört noch das Carbonylferrocyankalium

$$\{Fe(CN)_5CO\}K_3.$$

4. Nitrile. Verbindungen, die eine Cyangruppe an ein organisches Radikal durch C-C-Verkettung gebunden enthalten, heißen Nitrile oder organische Cyanide. Die wichtigsten unter ihnen sind die Alkylcyanide. Sie werden auch nach der Carbonsäure mit der gleichen Anzahl von C-Atomen benannt, die durch Hydrolyse aus ihnen hervorgeht; so heißt die Verbindung der Formel $CH_3.CN$ entweder Methylcyanid oder Acetonitril (Nitril der Essigsäure). Als Anfangsglied der Fettsäurenitrile hat der Cyanwasserstoff (Formonitril), sofern er nach $H.C \vdots N$ konstituiert ist, zu gelten — wie auch mit der Ameisensäure die Reihe der Fettsäuren beginnt. Die Formel $R.C \vdots N$ für die Nitrile ist begründet durch die Hydrolyse, bei der kein Kohlenstoffatom, sondern nur das Stickstoffatom in Form eines Moleküls Ammoniak abgespalten wird. Hierin liegt zugleich die Unterscheidung von den Isonitrilen $R.N:C$, die bei der Hydrolyse in Alkylamine und Ameisensäure zerfallen.

Als erstes Nitril wurde das Propionitril 1834 von Pelouze gewonnen.

Er destillierte äthylschwefelsaures Baryum mit Cyankalium:

$$[SO_4(C_2H_5)]_2Ba + 2CNK = 2C_2H_5.CN + BaSO_4 + K_2SO_4.$$

Auf andere Alkylsulfate ausgedehnt, liefert die Reaktion die homologen Alkylcyanide. Statt der Alkylsulfate kann man auch Alkylhaloide mit Cyankalium erhitzen:

$$R.J + CNK = R.CN + KJ.$$

In trockenem Zustande reagiert in der Regel das Cyankalium mit Alkylhaloiden nicht, sondern erst auf Zugabe von verdünntem Alkohol. Dem Nitril ist je nach der angewandten Temperatur mehr oder weniger Isonitril beigemengt, das beim Durchschütteln mit Salzsäure zerlegt und so entfernt wird. Aus Cyansilber kann man dagegen mit Jodalkylen ausschließlich Isonitrile erhalten. Unter welchen Bedingungen aus einem Metallcyanid ein Nitril oder ein Isonitril gewonnen wird, ist im folgenden Abschnitt auseinandergesetzt.

Statt in Cyaniden das Metall kann man mit Hilfe von Diazomethan in der freien Blausäure den Wasserstoff durch Methyl ersetzen:

$$H.CN + CH_2\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} = CH_3.CN + N_2,$$

wobei ebenfalls neben dem Nitril Isonitril entsteht. Chlorcyan und Dicyan geben mit Zinkalkylen Nitrile:

$$2(CN)_2 + ZnR_2 = Zn(CN)_2 + 2R.CN.$$

Die Synthese aromatischer Nitrile gelingt auch mit der Sandmeyerschen Reaktion, welche gestattet, die leicht austauschbare Diazogruppe durch den Cyanrest zu ersetzen, wenn man die Lösung des Diazokörpers mit Kaliumkupfercyanür (Kupfervitriol + Cyankalium) erwärmt:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} \rightarrow \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5.N_2Cl} \rightarrow \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5.CN}$$

Auch entstehen sie, wenn man die Alkalisalze von Benzolsulfosäuren mit Cyankalium oder Blutlaugensalz erhitzt.

Außerdem werden Nitrile durch Umwandlung von Verbindungen mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen gewonnen. Alle Isonitrile werden bei höherer Temperatur unter Zwischenbildung von polymeren Körpern in Nitrile umgelagert: $R.N:C \rightarrow R.C:N$; so verwandelt sich das Aethylisocyanid bei 240° in Propionitril. Als Darstellungsmethode am wichtigsten ist die von Dumas 1847 zuerst ausgeführte Destillation von fettsauren Ammoniumsalzen oder Säureamiden mit wasserentziehenden Mitteln, durch welche das Acetonitril entdeckt wurde:

$$CH_3.COONH_4 \xrightarrow{P_2O_5} CH_3CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CH_3.CN$$

Unmittelbar liefern die Carbonsäuren Nitrile, wenn man sie mit Rhodankalium oder Rhodanblei erhitzt. In der Fettreihe verläuft die Reaktion aber nicht glatt, u. a. entstehen Amide. Das Vorkommen von Nitrilen im Knochenöl (Produkt der trockenen Destillation) erklärt sich aus dem Umstande, daß Fettsäuren, mit einem mäßigen Strom Ammoniak durch glühende Röhren geleitet, Nitrile geben. Aus Aldehyden lassen sich Nitrile auf dem Wege über die Oxime gewinnen:

$$R.CHO \xrightarrow{NH_2OH} RCH:NOH \xrightarrow[\text{oder Bleioxyd}]{\text{Essigsäureanhydrid}} RC:N + H_2O.$$

Oxime einiger bizyklischer Ketone (Kampfer, Fenchon usw.) erleiden beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Ringsprengung und liefern ungesättigte monozyklische Nitrile:

$$C_9H_{16}{>}C{=}NOH \longrightarrow C_9H_{15}.CN + H_2O.$$

Die Aufspaltung der Oxime monozyklischer Ketone (mit Phosphorpentoxyd) zu ungesättigten aliphatischen Nitrilen erfolgt nicht so glatt; Zwischenprodukte sind die Isoxime (Lactame oder Pyridone). Auf primäre Amine mit mehr als 5 C wirken Brom und Kalilauge in folgender Weise ein

$$RCH_2NH_2 + 2Br_2 + 2KOH = RCH_2NBr_2 + 2KBr + 2H_2O$$

$$RCH_2NBr_2 + 2KOH = RCN + 2KBr + 2H_2O.$$

Da andererseits durch Bromlauge Säureamide in Amine der nächst niederen Reihe (s. S. 811, Isocyansäureester) übergeführt werden, so ist der Weg gegeben, um Fettsäuren abzubauen (A. W. Hofmann).

Das Auftreten von Nitrilen beobachtet man bei der Oxydation von verschiedenen stickstoffhaltigen organischen Stoffen wie Leim und Caseïn, beim Glühen von Melasseschlempe und bei der Behandlung stickstofffreier Verbindungen wie Ricinusölsäure, Methylnonylketon mit konzentrierter Salpetersäure. Acetonitril ist im Steinkohlenteerbenzol enthalten. Andere Nitrile findet man in ätherischen Oelen gewisser Pflanzen; sie sind Zersetzungsprodukte der Senföle dieser Pflanzen (s. S. 817):

$$\underset{\text{Senföl}}{R.N:C:S} \xrightarrow{-S} \underset{\text{Isonitril}}{R.N:C} \longrightarrow \underset{\text{Nitril.}}{R.C:N}$$

Es handelt sich um die Nitrile der Phenylessigsäure (Benzylcyanid) $C_6H_5.CH_2.CN$, der Phenylpropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$ und der Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CN$.

Die niederen Glieder der Nitrile sind flüssig und in Wasser beträchtlich löslich, die höheren fest. Sie haben süßlichen Geruch, destillieren unzersetzt und reagieren neutral. Als schwache Basen verhalten sie sich aber gegenüber komplexen Säuren, mit denen sie Salze bilden. Ihre Giftigkeit ist im Vergleich zur Blausäure nur gering. Das spezifische Gewicht der Fettsäurenitrile liegt zwischen 0,78 und 0,85. Acetonitril schmilzt bei —41° und siedet bei 81,6°. Als Beispiel der hochmolekularen Nitrile sei das Stearonitril (Heptadecylcyanid $C_{17}H_{35}CN$) genannt,

das bei 41° schmilzt und unter 100 mm Quecksilberdruck bei 274° siedet. Das Benzonitril $C_6H_5.CN$ schmilzt bei —13°, siedet bei 191° und ist schwerer als Wasser (spezifisches Gewicht 1,006 bei 20°). Tolunitril bildet eine bei 38° schmelzende Kristallmasse. Im Phenylessigsäurenitril (Benzylcyanid) $C_6H_5.CH_2.CN$ zeigen die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe unter dem Einfluß der Phenyl- und Cyangruppe eine besondere Reaktionsfähigkeit.

Die chemischen Umwandlungen der Nitrile bestehen fast sämtlich in einer Anlagerung anderer Atome und Gruppen unter teilweiser oder gänzlicher Lösung der dreifachen Bindung zwischen N und C der Cyangruppe. Im Prinzip sind es meist Reaktionen, wie sie die Blausäure auch zeigt. In erster Linie ist die Hydrolyse zu nennen, die wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Fettspaltung auch Verseifung heißt. Verseifende Mittel sind Alkalilaugen, verdünnte Säuren und überhitzter Wasserdampf (180°). Dieser im Jahre 1847 einerseits von Dumas, Malaguti und Leblanc, andererseits von Frankland und Kolbe aufgefundene Prozeß ist für den Ausbau der organischen Chemie von großem Werte gewesen. Die Hydrolyse geht in erster Phase (besonders leicht mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali) zu Säureamiden, in zweiter zu den Carbonsäuren selbst:

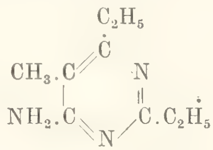
$$R.CN \xrightarrow{H_2O} R.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} R.C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O\end{matrix} + NH_3$$

Schwefelwasserstoff wird von Nitrilen angelagert zu Thioamiden $R.CS.NH_2$, Chlorwasserstoff zu Imidchloriden R.C-(:NH)Cl. Bei Gegenwart von Alkoholen erhält man statt der Imidchloride Salze der Imidoäther $R.C\begin{matrix}\diagup OR'\\ \diagdown NH.HCl\end{matrix}$, bei Gegenwart von Merkaptanen Iminothioäther $R.C\begin{matrix}\diagup SR'\\ \diagdown NH\end{matrix}$ Ammoniak und primäre Amine wirken auf die letztgenannten Körper ein unter Bildung von Amidinen R.C-(:NH)NHR'. Hydroxylamin addiert sich an Nitrile zu Amidoximen $R.C(:NOH)NH_2$. Halogene wirken zunächst substituierend auf das Alkyl ein. Auch viele Metallchloride gehen additionelle Verbindungen ein (z. B. $[CH_3.CN].CuCl$), jedoch langsamer als mit den Isonitrilen. Bei der Reduktion, am besten mit Natrium und Alkohol, werden glatt 4 Atome Wasserstoff aufgenommen und primäre Amine $R.CH_2.NH_2$ gebildet (Mendius 1862). Sauerstoff kann an Nitrile nicht angelagert werden, dagegen hat man sogenannte Nitriloxyde R.C:N:O oder $R.C\overset{\diagup O}{=}N$ in wenigen Fällen infolge freiwilliger Zersetzung der Nitrolsäuren und ähnlicher Verbindungen als kristallisierte, sich leicht polymerisierende Körper erhalten, die bei der Reduktion Nitrile geben. Mit Hilfe von Alkylmagnesiumhaloiden gewinnt man aus den Nitrilen Ketone:

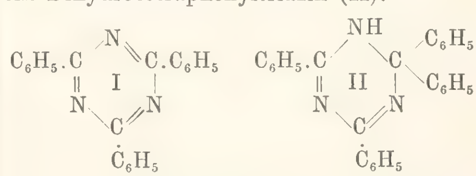
$$R.C:N + R'MgJ \rightarrow \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C:NMgJ$$

$$\xrightarrow{2H_2O} \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>CO + NH_3 + Mg(OH)J.$$

Unter dem Einfluß metallischen Natriums, besser noch des Natriumamids, durch welches nebenbei verlaufende Reduktionen ausgeschaltet werden, polymerisieren sich primäre Nitrile bei Gegenwart von Aether zu dimolekularen Imidnitrilen, z. B. $CH_3C(:NH).CH_2.CN$ und bei Abwesenheit eines Lösungsmittels zu trimolekularen Kyanalkinen (Cyanalkinen) (E. v. Meyer). Die trimolekularen Verbindungen sind Abkömmlinge des Pyrimidins; so hat das Kyanaethin (Kyanalkin aus Acetonitril) die Formel



Sie reagieren stark basisch, während die dimolekularen Verbindungen indifferent sind. Tertiäre Nitrile geben trimolekulare Verbindungen der Cyanurreihe; das Produkt aus Benzonitril, Kyaphenin, entsteht sowohl unter der Wirkung von Natrium wie von kalter rauchender Schwefelsäure; seine Konstitution (I) ergibt sich aus anderen Bildungsweisen (aus Cyanurchlorid und Brombenzol mit Natrium, aus Benzoylchlorid mit Kaliumcyanat). In Benzollösung entsteht aus Benzonitril unter der Wirkung von Natrium ein Dihydrotetraphenyltriazin (II):



Den Alkylcyaniden reihen sich die weniger wichtigen Acyl- oder Säurecyanide R.CO.CN an. Sie sind die Nitrile der α-Ketocarbonsäuren R.CO.COOH. Man erhält sie durch Wechselwirkung zwischen Säurechloriden und Cyansilber oder auch Blausäure in Gegenwart tertiärer Basen (vgl. den Artikel „Fettsäuren"). Aromatische Säurecyanide bilden sich neben anderen Verbindungen beim Einleiten von Dicyan in die

Kohlenwasserstoffe, Phenoläther u. dgl. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Alkali verwandelt die Säurecyanide in dimolekulare Substanzen. Acetylcyanid siedet bei 93°, das zugehörige Diacetyldicyanid schmilzt bei 69° und siedet bei 210°. Gleich dem Benzoylchlorid reagiert das Benzoylcyanid in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe; man erhält Triarylacetonitrile:

$$C_6H_5.CO.CN+2C_6H_6=(C_6H_5)_3.C.CN+H_2O.$$

Bei den Reaktionen der Blausäure wurde schon erwähnt, daß sie sich unter Umständen an Aethylenbindungen anlagert und so Nitrilketone und Nitrilcarbonsäuren liefert.

Das Halbnitril der Oxalsäure N⋮C.COOH, das Mittelding zwischen Oxalsäure und Dicyan, kennt man in Form ihrer Ester, der Cyankohlensäure- oder Cyanameisensäure-, auch Oxalnitrilsäureester.

Das Halbnitril der Malonsäure oder die Cyanessigsäure $CN.CH_2.COOH$ ist in freiem Zustande beständig, es schmilzt bei 70° und zerfällt erst gegen 165° in Kohlendioxyd und Acetonitril. In ihrem Aethylester und ihrem Amid $CN.CH_2.CONH_2$ ist der Wasserstoff der CH_2-Gruppe durch Natrium und Alkyle ersetzbar wie im Malonester selbst. Durch Wasserabspaltung aus dem Cyanacetamid gewinnt man das Malonitril oder Methylencyanid $CH_2(CN)_2$.

Nächst den Alkylcyaniden sind unter den Nitrilen am wichtigsten die Cyanhydrine. Sie entstehen durch unmittelbare Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und eine Reihe von Ketonen:

$$R.CH{:}O+HCN=R.CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$$

$$R.CO.R'+HCN=\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}C\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$$

und sind Nitrile von α-Oxysäuren. In ganz wasserfreiem Zustande erfolgt die Vereinigung nicht. Zur Darstellung läßt man entweder in die über festem Cyankalium stehende Lösung des Aldehyds oder Ketons in Aether konzentrierte Salzsäure tropfen oder man läßt wasserfreie Blausäure auf die konzentriert gelöste Verbindung einwirken oder setzt noch vorteilhafter die Bisulfitverbindung des Aldehyds oder Ketons — vorausgesetzt daß sich das letztere mit Natriumbisulfit vereinigt — mit einer starken Cyankaliumlösung um:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}C\begin{matrix}OH\\OSO_2Na\end{matrix}+CNK=\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}C\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}+SO_3KNa.$$

Die niederen Cyanhydrine sind flüssig. Einzelne sieden in wasserfreiem Zustande und unter vermindertem Druck unzersetzt. Im allgemeinen zerfallen die Cyanhydrine leicht bei Gegenwart von Wasser, namentlich von Alkali wieder in Blausäure und den Aldehyd bezw. das Keton. Durch starke Salzsäure werden sie zu Amiden der α-Oxysäuren und weiterhin zu den Oxysäuren selbst verseift, ganz wie die einfachen Nitrile. Bei vielen Cyanhydrinen läßt sich mit Phosphorpentachlorid das Hydroxyl gegen Chlor austauschen, mit Phosphorpentoxyd Wasser abspalten, wodurch Nitrile von Olefinsäuren entstehen.

Das Cyanhydrin des Formaldehyds oder Glykolsäurenitril $HO.CH_2.CN$ siedet unter 16 mm Quecksilberdruck bei 103°, das Cyanhydrin des Acetaldehyds unter 30 mm bei 102°. Das Cyanhydrin des Benzaldehyds oder Mandelsäurenitril ist ein farbloses Oel, das bei —10° erstarrt. Acetoncyanhydrin oder α-Oxyisobuttersäurenitril $(CH_3)_2C(OH)$-CN schmilzt bei —19° und siedet unter 23 mm bei 82°.

Die Bildung der Cyanhydrine und ihre Verseifbarkeit bedeutet einen wichtigen synthetischen Uebergang von Aldehyden und Ketonen zu Carbonsäuren der nächst höheren Reihe. Die Anwendbarkeit der Cyanhydrinsynthese, bei der man übrigens das Cyanhydrin gar nicht abzuscheiden braucht, auf Aldosen und Ketosen hat in der Zuckergruppe die wichtigsten Dienste zur Erkenntnis der Zusammenhänge und zur Darstellung neuer Zuckersäuren und Zucker geleistet. Die Blausäure abspaltenden Glukoside (s. S. 800) sind ihrem Bau nach Cyanhydrine, in denen die Blausäure an die Adehydgruppe des Zuckers gebunden sein kann, gewöhnlich aber mit der Aldehyd- oder Ketongruppe des anderen Bestandteils verknüpft ist.

Die den Cyanhydrinen als Nitrilen von α-Oxysäuren entsprechenden Nitrile von α-Aminosäuren $R.CH(NH_2).CN$ oder $R.CR_1$-$(NH_2).CN$ gewinnt man entweder durch Austausch der Oxygruppe der Cyanhydrine mittels Ammoniak oder aus Aldehydammoniaken mit Blausäure oder aus Aldehyden mit Cyanammonium (einfacher Cyankalium + Chlorammonium). Verwendet man statt des Ammoniaks Alkylamine, so ergeben sich dieselben Körper wie durch Anlagerung von Blausäure an Schiff'sche Basen (s. S. 802).

5. Isonitrile. Die Isonitrile, organischen Isocyanide oder Carbylamine sind Verbindungen eines organischen Radikals mit dem Isocyanrest. Von den in Betracht kommenden Formeln

$$\overset{V}{R.N}\vdots\overset{IV}{C}\qquad \overset{III}{R.N}{:}\overset{IV}{C}{:}\qquad \overset{III}{R.N}{:}\overset{II}{C}$$

hat Nef die dritte mit dem zweiwertigen Kohlenstoffatom wahrscheinlich gemacht durch den Nachweis, daß in zahlreichen

Fällen ausschließlich das C der Isocyangruppe Addenden aufnimmt, und durch den Hinweis auf die Beziehungen dieser Klasse von Verbindungen zum Kohlenoxyd, in dem das C zweiwertig anzunehmen ist. Sieht man in der Blausäure das Imin des Kohlenoxyds, so sind die Isonitrile die zugehörigen Alkylimine.

Sie wurden 1866 von Gautier durch Einwirkung von 1 Mol. Jodalkyl auf 2 Mol. Cyansilber bei 130 bis 140° und Verdrängung des Isonitrils aus der Verbindung zwischen diesem und Cyansilber (die als Ester der Silbercyanwasserstoffsäure $Ag(CN)_2H$ aufgefaßt werden kann) durch Destillation mit Cyankaliumlösung zuerst erhalten:

$$R.J + 2CNAg = Ag(CN)_2.R + AgJ$$
$$Ag(CN)_2R + CNK = Ag(CN)_2K + R.NC$$

und fast gleichzeitig auch von A. W. Hofmann bei der Reaktion zwischen Chloroform, primären Aminen und alkoholischer Kalilauge aufgefunden:

$$R.NH_2 + HCCl_3 + 3KOH = R.NC + 3KCl + 3H_2O.$$

Läßt man den Alkohol bei dieser zweiten Umsetzung aus dem Spiele, so steigt die Ausbeute erheblich (z. B. von 15 auf 45%). Diese „Isonitrilreaktion" dient zum Nachweis des Chloroforms sowohl wie der primären Amine durch den Geruch.

Die Isonitrile sind farblose Flüssigkeiten von widerwärtigem Geruch, die leichter als Wasser und darin nur wenig löslich sind und höher als die zugehörigen Nitrile sieden. Das Isoacetonitril oder Methylisocyanid $CH_3.NC$ schmilzt bei —45° und siedet bei 60°, das Aethylisocyanid $CH_3.CH_2.NC$ siedet bei 78°, das Phenylisocyanid unter starker Polymerisation bei 166°, unzersetzt im Vakuum. Die Dämpfe des letzteren verursachen Speichelfluß und Kopfschmerzen.

Der Umlagerung der Isonitrile in Nitrile bei höherer Temperatur geschah im vorigen Abschnitt Erwähnung. Dieser Umlagerung geht eine Polymerisation voraus. Aus Aethylisocyanid entsteht die Verbindung $(C_3H_5N)_3$ als gelbliches Oel, das bei raschem Erhitzen explodiert, bei vorsichtigem Propionitril liefert. Das Polymere des Phenylisocyanids bildet braunrote Nadeln, die bei 113° schmelzen. In ihrem Additionsvermögen sind die Isonitrile der Blausäure ähnlich, die ja auch mit ihrer Formel H.N:C das Anfangsglied vorstellt. Die Hydrolyse mit wässerigen Mineralsäuren, die aus den Nitrilen Carbonsäure und Ammoniak entstehen läßt, spaltet die Isonitrile in Ameisensäure und Alkylamine:

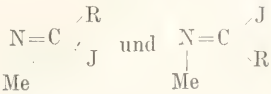
$$R.N:C \xrightarrow{H_2O} R.N:C\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} R.NH_2 + OC\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}.$$

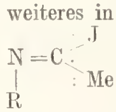
Die Zwischenprodukte sind, in der tautomeren Form $R.NH.C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$ geschrieben, alkylierte Formamide; man hat sie unter gewissen Umständen isolieren können. Man erhält sie auch bei der Einwirkung von Isonitrilen auf Essigsäure, die unter Uebergang in ihr Anhydrid Wasser abgibt. Die Isonitrile addieren Halogene zu Alkyliminokohlensäurehaloiden $R.N:CHlg_2$, Schwefel bei 130° zu Senfölen, Schwefelwasserstoff bei 100° zu Thioameisensäurealkylamiden $R.NH.C\begin{matrix} H \\ S \end{matrix}$, Halogenwasserstoffe zu Salzen von der Bruttoformel 2RNC.3HHlg. Diese Reaktion ließ die Isonitrile als Basen erscheinen und trug ihnen den Namen Carbylamine ein. Bei der Oxydation, z. B. mit Quecksilberoxyd, entstehen neben anderen Produkten Isocyansäureester R.N:C:O. Naszierender Wasserstoff reduziert zu sekundären Aminen $R.NH.CH_3$. Schließlich vermögen die Isonitrile noch Phosgen und andere organische Säurechloride, Alkylhaloide, verschiedene Metallchloride, Metallcyanide (s. o.), Alkylmagnesiumsalze und Aldehyde anzulagern. Bemerkenswert ist ihre Beständigkeit gegen Alkalien und Alkoholate. Bei etwa 200° vereinigen sie sich mit primären Aminen zu Formamidinderivaten:

$$R.N:C + R'NH_2 = R.N:CH.NHR'.$$

Das Studium der Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Metallcyanide (Guillemard) hat zu dem Schluß geführt, daß alle Metallcyanide Isocyanide sind. Demnach sind die primären Produkte der Alkylierung stets Isonitrile. Nun ist aber im vorigen Kapitel gesagt worden, daß man aus Cyankalium Nitrile erhält, während Cyansilber Isonitrile liefert. Diese auffällige Tatsache erklärt sich daraus, daß die Isonitrile mit Cyansilber (wie auch mit einigen anderen Metallcyaniden), nicht aber mit Cyankalium (und Cyanquecksilber) hitzebeständige Verbindungen eingehen und auf diese Weise bei der in höherer Temperatur erfolgenden Reaktion vor der Umlagerung in Nitrile und der schädlichen Einwirkung überschüssigen Alkylierungsmittels geschützt werden. Die Verdrängung des Isonitrils mit Cyankaliumlösung aus einem solchen Anlagerungsprodukt geschieht bei niederer Temperatur. — Erhitzt man die Silber-Doppelverbindung für sich längere Zeit, so dissoziiert sie; von 120° ab ist dem Isonitril Nitril beigemengt; über 150° vermag die Doppelverbindung gar nicht mehr zu existieren; in ihren Zerfallsprodukten nimmt die Menge des Nitrils im Verhältnis zum Isonitril mit der Temperatur rasch zu. Sie ist bei ein und derselben Temperatur um so größer, je reicher an C das Alkyljodid war. Auf der anderen Seite wird auch aus Cyankalium oft das Isonitril als Hauptprodukt erhalten, nämlich wenn man es mit alkylschwefelsaurem Kalium auf eine niedrigere Temperatur erhitzt, als es zur Darstellung der Nitrile zu

geschehen pflegt (Wade). Diese Beobachtungen machen die Spekulationen überflüssig, die man angestellt hat, um die Verschiedenheit im Verhalten von Cyankalium und Cyansilber zu deuten. So hat man das Cyankalium für eine Cyan-, das Cyansilber für eine Isocyan-Verbindung erklärt, ferner angenommen, daß sich Alkyljodide an das zweiwertige C der Metallcyanide zu zwei stereoisomeren Körpern (ähnlich den wirklich existierenden Syn- und Antiformen der Oxime)



anlagern, von denen der erste ohne weiteres in Nitril, der zweite nach Umlagerung zu  in Isonitril übergehen soll, usw.

6. Cyansäure (Isocyansäure), Cyanhaloide und Cyanamid. Es ist zurzeit ebenso wie bei der freien Blausäure unentschieden, ob die Cyansäure, die Cyanhaloide und das Cyanamid den Cyan- oder den Isocyanrest enthalten. Die in Frage kommenden Formeln sind:

N : C.H	N : C.Cl	N : C.OH	$N:C.NH_2$
C:N.H	C:N.Cl	O:C:NH	HN:C:NH
Blausäure	Chlorcyan	Cyansäure	Cyanamid.

Eine dritte Formel C:N.OH scheidet für Cyansäure aus; sie kommt der Knallsäure zu; die übereinstimmende Zusammensetzung der cyan- und der knallsauren Salze (Fulminate) ist einer der zuerst bekannt gewordenen Isomeriefälle (Liebig 1823). Damit fällt auch eine analoge Formel $C:N.NH_2$ für Cyanamid, die zudem den Uebergang in Harnstoff unerklärt lassen würde. Bei der Cyansäure wird die Verbindung N : C.OH als Cyansäure im eigentlichen Sinne von der Isocyansäure O:C:NH unterschieden. Da aber von allen Derivaten kein einziges mit Bestimmtheit von der eigentlichen Cyansäure abgeleitet werden kann, so findet man auch heute noch die Isocyansäureverbindungen als Cyanate schlechthin bezeichnet.

Wenn das Diazomethan bei seinen Reaktionen wirklich keine Umlagerungen verursacht, so beweist die ausschließliche Entstehung von Isocyansäureestern aus der freien Säure und Diazomethan, daß ihr die Formel des Carbonimids O:C:NH zukommt. Aus der Umsetzung der Salze mit Alkylierungsmitteln zu Isocyansäureestern (s. S. 811) kann man nicht mit Sicherheit die Isocyanatformel der Salze ableiten, da es sehr wohl möglich ist, daß die Isocyansäureester durch Umwandlung von Cyansäureestern entstanden sind, wie sich Isonitrile in Nitrile und Alkylrhodanide N:C:SR in Senföle S:C:NR ja tatsächlich bei erhöhter Temperatur umlagern Im folgenden ist aber der Isocyanatformul der Vorzug gegeben.

Cyansäure, Cyanhaloide und Cyanamid neigen zur Polymerisation, und zwar ist die Bildung trimerer Produkte allen gemeinsam.

Die Cyansäure, Isocyansäure oder das Carbonimid wurde 1818 von Vauquelin zuerst beobachtet. 1822 wies Wöhler nach, daß sie ein chemisches Individuum sei. An seinen eingehenden Untersuchungen nahm später Liebig teil.

Die freie Säure wird durch Zerlegung ihrer Salze sowie durch Destillation ihres Trimeren, der Cyanursäure (s. u.), gewonnen, wobei man die Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage verdichtet.

Die erhaltene farblose Flüssigkeit ist mit weißen Flocken des polymeren Cyamelids erfüllt. Ihr spezifisches Gewicht ist bei 0° 1,140. Sie erzeugt auf der Haut Blasen, ist sehr leicht flüchtig, riecht stechend wie Essigsäure und reizt die Augen zu Tränen. Der Dampf ist nicht entzündlich.

Die Lösung in Wasser ist bei 0° und in großer Verdünnung beständig, zerfällt aber oberhalb 0° unter Aufschäumen in Ammoniak und Kohlensäure. Chlorwasserstoff wird addiert zu OCNH,HCl. In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu Estern der Allophansäure, wobei zuerst Carbaminsäureester entstehen:

$$RO.H + HN:CO = H_2N.COOR$$
$$H_2NCOOR + HN:CO = H_2NCONHCOOR.$$

Der Uebergang in das polymere Cyamelid geht bei 0° ruhig, bei gewöhnlicher Temperatur aber unter explosionsartigem Aufwallen vor sich. 1 g entwickelt dabei 410 cal. In der schließlich porzellanartigen Masse ist auch Cyanursäure enthalten. Als weißes amorphes Pulver erhält man es durch Verreiben von Kaliumcyanat mit kristallisierter Oxalsäure und Auswaschen. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Beim Erhitzen geht es in Cyansäure zurück. Das Molekulargewicht ist unbekannt, doch gibt eine Formel $O\begin{matrix}\diagup C(:NH).O \diagdown \\ \diagdown C(:NH).O \diagup\end{matrix}C:NH$, die dem Polymerisationsprodukt des Formaldehyds Trioxymethylen entspricht, von den Eigenschaften Rechenschaft.

Die Salze, Cyanate oder auch Isocyanate, stellt man aus dem Kaliumcyanat her. Dieses entsteht bei der Oxydation von geschmolzenem Kaliumcyanid, also an der Luft oder auf Zugabe von Mennige, Braunstein, Kaliumpermanganat usw.:

$$C:N.K + O = O:C:N.K.$$

Auch bildet es sich beim Einleiten von Dicyan oder Chlorcyan in Kalilauge und beim Schmelzen von Kaliumcarbonat im Dicyanstrom und zwar neben Kaliumcyanid, beim Erhitzen von Rhodanid mit Eisenoxyd auf 400 bis 500°, beim schwachen Glühen von Alkalicarbonat in Gegenwart von Ammoniak (vermutlich über das Alkalicarbaminat)

sowie bei der Elektrolyse von Kaliumcyanid. Ueber Eigenschaften siehe bei Kalium im Artikel „Lithiumgruppe“).

Ammoniumcyanat entsteht durch Vereinigung von Cyansäure und Ammoniak (entweder der trockenen Dämpfe oder der ätherischen Lösungen). In wässeriger Lösung ist es enthalten, wenn zu Kaliumcyanatlösung Ammoniumsulfat gesetzt wird. Erhitzt man das trockene Salz auf 60° oder dampft man die wässerige Lösung ein, so erhält man Harnstoff.

$$O:C:N.NH_4 \longrightarrow H_2N.CO.NH_2.$$

Diese Umwandlung wurde 1828 von Wöhler entdeckt; damit war die Synthese einer organischen Verbindung erreicht, zu deren Aufbau man bis dahin eine besondere Lebenskraft angenommen hatte. Umgekehrt lagert sich auch Harnstoff in Ammoniumcyanat um. Es läßt sich in einer Lösung reinen Harnstoffs durch Silbernitrat als weißer Niederschlag des Silbercyanats nachweisen. Doch macht der Harnstoff in dem Gleichgewicht, das sich nach dem Erhitzen der Lösung auf 100° eingestellt hat, 95 bis 96% aus. Die Cyanate der primären und sekundären Basen gehen in gleicher Weise in die isomeren alkylierten Harnstoffe über. Die Cyanate tertiärer Basen sind einer solchen Umwandlung nicht fähig.

Die cyansauren Erden und wahrscheinlich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Cyanamidsalze:

$$(OC:N)_2Ca = N:C.N:Ca + CO_2.$$

Das Bleicyanat liefert, mit Ammoniumsulfat behandelt, leicht reinen Harnstoff.

Ester der eigentlichen Cyansäure, sogenannte Cyanätholine, glaubte man früher durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf Natriumalkoholate erhalten zu haben. Tatsächlich entsteht aus den beiden Substanzen, die übrigens erst miteinander reagieren, wenn Alkohol zugegen ist, bei tiefer Temperatur neben Natriumhaloid der Ester der Imidokohlensäure $HN:C(OR)_2$, bei höherer daneben der Ester der Cyanursäure. Ist Wasser zugegen, so bildet sich noch Carbaminsäureester $H_2N.CO.OR$ (Urethan). Die Annahme eines Zwischenproduktes $HN:C:(Cl)OR$ aus 1 Mol. Chlorcyan und 1 Mol. Alkohol erklärt den Reaktionsverlauf.

Die Ester der Isocyansäure, Alkylcarbimide oder Alkylisocyanate wurden 1848 von Würtz zuerst dargestellt. Sie entstehen durch Umsetzung von Monoalkylsulfaten mit Kaliumcyanat oder von Alkyljodiden mit Silbercyanat (neben Isocyanursäureestern):

$$SO_4(C_2H_5)K + OCNK = OCN.C_2H_5 + SO_4K_2$$
$$RJ + OCNAg = OCN.R + JAg,$$

durch Oxydation von Isonitrilen mit Quecksilberoxyd:

$$C:N.R + O = O:C:NR,$$

durch Erhitzen der Quecksilberchlorid-Doppelsalze der Alkylcarbaminthiolsäuren:

$$C_2H_5NHCO.S.HgCl = C_2H_5NCO + HgS + HCl$$

und durch Abspaltung von Stickstoff aus Carbonsäureaziden (Erhitzen von Carbonsäurechlorid mit Natriumazid):

$$R.CO.N\langle{N \atop N}\rangle \rightarrow N_2 + R.CO.N \rightarrow R.N:CO.$$

Die letzte Umlagerung wird plausibel, wenn man einen Zwischenkörper mit einwertigem N-Atom annimmt, das bestrebt ist, wieder in den dreiwertigen Zustand überzugehen und dadurch die Umlagerung veranlaßt. Die Isocyansäureester sind Zwischenprodukte der Hofmannschen Reaktion auf dem Wege von den Carbonsäureamiden zu den um 1 C ärmeren Aminen und können bei dieser Reaktion, wenn sie nicht zu empfindlich gegen Wasser sind, isoliert werden:

$$R.CONH_2 \xrightarrow{KOBr} R.CO.NHBr \xrightarrow{-HBr} R.CO.N< \rightarrow R.N:CO \xrightarrow{H_2O} R.NH_2 + CO_2.$$

Auch hier kann man zur Erklärung der Umlagerung eine Zwischenverbindung mit einwertigem N annehmen. Für die Isocyanate der aromatischen Reihe gibt es noch besondere Bildungsweisen.

Die Alkylisocyanate sind flüssig, verdunsten leicht und sieden unzersetzt, z. B. Methylisocyanat bei 44°, Phenylisocyanat bei 166°. Die Dämpfe riechen stechend und reizen die Augen zu Tränen.

Die meisten gehen bald in die trimeren Alkylisocyanurate über. Mit Kalilauge oder Säuren erhitzt, spalten sie sich in Kohlensäure und Amine

$$O:C:NR + H_2O = CO_2 + H_2N.R,$$

— eine Reaktion, durch welche die primären Amine entdeckt wurden. Wie die Isocyansäure selbst so lagern auch die Alkylisocyanate Ammoniak, Amine und Alkohole an. In diesem Falle entstehen alkylierte Harnstoffe bezw. Alkylcarbaminsäureester (Alkylurethane):

$$O:C:NR + NH_2R' = O:C\langle{NHR \atop NHR'}$$

$$O:C:NR + HOR' = O:C\langle{NHR \atop OR}.$$

Da diese Verbindungen, namentlich die aus dem leicht zugänglichen Phenylisocyanat entstehenden, meist gut kristallisieren, so dienen sie in der Laboratoriumspraxis dazu, durch ihre Form, ihren Schmelzpunkt und ihre analytischen Daten Amine und Alkohole zu charakterisieren. Vollzieht sich die vorhin erwähnte Hydrolyse der Alkylisocyanate in Amine und Kohlensäure langsam, z. B. mit Wasser allein, so tritt unverändertes Isocyanat mit

entstandenem Amin zusammen und man erhält symmetrische alkylierte Harnstoffe:

$$O:C:NR + H_2N.R = O:C\begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix}.$$

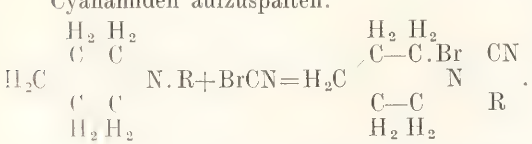
Es existieren außer den Alkylisocyanaten noch Verbindungen, die sich aus dem Isocyansäure- und dem Acetyl- oder einem Carboxalkylrest zusammensetzen: $O:C:N.CO.CH_3$ und $O:C:N.COOR$.

Chlor-, Brom- und Jodcyan gewinnt man durch Einwirkung der Halogene auf Blausäure, starke Kaliumcyanid- oder zweckmäßig Zinkcyanidlösung (Zinksulfat + Kaliumcyanid). Die übergehenden Dämpfe werden durch starke Kühlung verdichtet.

Chlorcyan (Berthollet 1787, Serullas, Gay-Lussac 1815) siedet bei +15,5° und erstarrt bei —5°. Bromcyan (Serullas 1827) schmilzt bei 52°, siedet bei 61,3° und sublimiert in Prismen, die sich bald in Würfel verwandeln. Jodcyan (Davy 1816), am bequemsten durch Umsetzung einer ätherischen Jodlösung mit festem Quecksilbercyanid dargestellt, bildet lange verfilzte Nadeln oder, wenn es aus Aether oder Alkohol kristallisiert, kleine Tafeln. Sein Siedepunkt ist 146,5°. Es kommt im käuflichen Jod vor. Die drei Verbindungen sind sehr flüchtig, giftig, riechen stechend und greifen die Augen an. Sie polymerisieren sich unter dem Einfluß geringer Mengen freier Halogene, lassen sich aber in reinem Zustande unzersetzt aufbewahren. Silbernitrat erzeugt in ihren Lösungen keine Fällung. Auf Lösungen von Jod- und Schwefelwasserstoff sowie auf schweflige Säure wirken sie oxydierend. Mit Kalilauge bilden sie Kaliumhaloid und Kaliumcyanat; im Falle des Jodcyans entstehen auch Kaliumjodat und Kaliumcyanid. Die zu Imidokohlensäureestern usw. führende Einwirkung auf Natriumalkoholate wurde bei der Cyansäure erwähnt.

Während diese Reaktion im Verein mit der Bildungsweise aus Cyaniden für die Formel CN.Hal. spricht, steht die Umsetzung mit Merkaptiden zu Alkylrhodaniden (s. unten) sowie mit Ammoniak zu Cyanamid im Einklang mit der Formel N:C.Hal.

Bromcyan findet Anwendung in der organischen Chemie, es setzt sich mit Basen in verschiedener Weise um, vermag z. B. zyklische tertiäre Amine zu gebromten Cyanamiden aufzuspalten:



Das Cyanamid, das Nitril der Carbaminsäure $NH_2.C:N$ oder aber Carbodiimid $HN:C:NH$, wurde 1838 von Bineau aus Ammoniak und Chlorcyan dargestellt, aber für Chlorcyanammonium gehalten. Cloëz und Canizzaro zeigten 1851, daß das Produkt ein Gemisch von Cyanamid und Salmiak war:

$$N:C.Cl + 2NH_3 = N:C.NH_2 + NH_4Cl.$$

Es bildet sich außerdem beim Glühen von Harnstoff mit Kalk, beim Erwärmen von Harnstoff, Ammoniumcarbonat oder -carbaminat mit Natrium, beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit Quecksilber- oder Bleiverbindungen:

$$H_2N.CS.NH_2 + HgO = NC.NH_2 + HgS + H_2O.$$

Metallverbindungen des Cyanamids werden im großen durch folgende Reaktionen gewonnen:

1. $$2Na + 2NH_3 \xrightarrow{300 \text{ bis } 400^\circ} 2Na.NH_2 + H_2$$
$$2Na.NH_2 + C \xrightarrow{400 \text{ bis } 600^\circ} \underset{\text{Natriumcyanamid}}{NC.NNa_2} + 2H_2$$
(vgl. S. 803 Natriumcyanid).

2. $$PbCO_3 + 2NH_3 = N:C.N:Pb + 3H_2O.$$
Baryum- und andere Carbonate setzen sich ebenso bei Glühhitze um.

3. $$\underset{\text{Calciumcarbid}}{C_2Ca} + N_2 = \underset{\text{Calciumcyanamid.}}{N:C.N:Ca} + C.$$

Dieser Prozeß (Frank und Caro) vollzieht sich bei Weißglut, am besten unter Zugabe von Calciumchlorid und auch -fluorid. Er bedeutet eine, namentlich für die Landwirtschaft, sehr wichtige Ueberführung des sonst inaktiven Stickstoffs der Luft in eine reaktionsfähige Verbindung (Aktivierung), die unter dem Namen Kalkstickstoff als Düngemittel verwendet wird. Der Kalkstickstoff gibt das Material ab zur technischen Gewinnung von Harnstoff, von Ammoniak (s. unten die Gleichungen für die Hydrolyse, S. 813), von Guanidin und von künstlichem Indigo (Einwirkung von Dialkaliumcyanamid auf Phenylglycin und Derivate). Während Calciumcyanamid beim Schmelzen unter Zusatz von Flußmitteln in Cyanid übergeht, wird umgekehrt Cyanid in Metallcyanamid verwandelt, wenn man es mit Carbid glüht.

Zerlegt man die Metallverbindungen durch geeignete Säuren (z. B. den Kalkstickstoff durch Oxalsäure oder Schwefelsäure in Form von Aluminiumsulfat), dampft ein und löst das freie Cyanamid mit Aether heraus, so erhält man es aus der ätherischen Lösung in kleinen farblosen Kristallen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, an der Luft zerfließen, bei 41 bis 42° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Mit Halogenwasserstoffen verbindet sich Cyanamid direkt, z. B. zu $NC.NH_2, 2HCl$. Auf Zugabe von Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure entstehen die betreffenden Salze des Harnstoffs:

$$N:C.NH_2 + H_2O = H_2N.CO.NH_2.$$

Konzentrierte Ameisensäure erzeugt Harnstoff und Kohlenoxyd. Wasserdampf führt

den Stickstoff des Calciumcyanamids zu 97% in Ammoniak über nach der Gleichung

$$N:C.N:Ca + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3,$$

und zwar in folgenden Phasen:

$$2NC.N:Ca \xrightarrow{2H_2O} Ca(OH)_2 + \underset{\text{einbasisches Salz}}{(NC.NH)_2Ca}$$

$$\xrightarrow{4H_2O} Ca(OH)_2 + \underset{\text{Harnstoff}}{2H_2N.CO.NH_2} \xrightarrow{2Ca(OH)_2} 2CaCO_3 + 4NH_3.$$

Methylalkoholische Salzsäure gibt mit Cyanamid Methylisoharnstoff $H_2N.C(:NH)OCH_3$, Schwefelwasserstoff (schneller Schwefelammonium) Thioharnstoff $H_2N.CS.NH_2$, Ammoniak Guanidin $H_2N.C(:NH).NH_2$. Zink und Salzsäure reduzieren zu Methylamin und Ammoniak. Im Cyanamid können beide H durch Metallatome, ebenso durch Säure-, Alkyl- und Carboxalkylreste ersetzt werden. Die Spaltung der Alkylcyanamide mittels Natronlauge gibt ein bequemes Mittel zur Gewinnung von Alkylaminen. In wässeriger Lösung absorbiert Natriumcyanamid Kohlensäure unter Uebergang in das Salz einer Cyanamidokohlensäure:

$$2NC.NHNa + CO_2 = NC.N(Na).COONa + NC.NH_2.$$

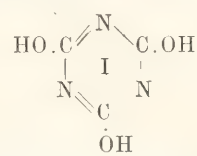
Zahlreiche andere organische Verbindungen vermag Cyanamid anzulagern.

Ueber den Schmelzpunkt oder in wässeriger Lösung mit etwas Ammoniak erhitzt, auch beim Stehen für sich polymerisiert sich Cyanamid zu Dicyandiamid:

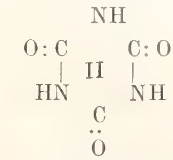
$$HN:C\langle\begin{matrix}NH_2\\NH.CN.\end{matrix}$$

Dieses bildet Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei 205°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen kaum in Aether. Beim Erhitzen entsteht neben Ammoniak und Melam das Trimere des Cyanamids, Melamin oder Cyanuramid (s. nächsten Abschnitt), beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Dicyandiamidin oder Guanylharnstoff $HN:C(NH_2).NH.CO.NH_2$, mit Salmiaklösung bei 150° salzsaures Guanidin, mit Barytlösung neben Ammoniak Amidodicyansäure oder Carbamincyamid $OC(NH_2).NH.CN$, mit einer Mischung von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure das in der Sprengtechnik verwendete Nitrodicyandiamidin $NH:C(NH_2).NH.CO.NH.NO_2$.

7. Cyanur- und Isocyanursäure, Cyanurhaloide, Cyanuramide und Isocyanurimide. Im vorigen Kapitel ist von der Cyansäure und ihren Derivaten gesagt worden, daß sie sich leicht zu Verbindungen von der dreifachen Molekülgröße polymerisieren. Die Benennung dieser polymeren Verbindungen durch Einschiebung der Silbe „ur" in die Namen der einfachen Verbindungen rührt von Liebig und Wöhler her, die an die Bildung der Cyanursäure aus Harnstoff (urea) erinnern wollten. Das Radikal Cyanur oder Tricyan hat zuerst Graham angenommen. Wie sich die Kohlenstoffatome dreier Acetylenmoleküle in der Glühhitze zum sechsgliedrigen Benzolring verknüpfen, so fügt sich auch hier ein Sechsring zusammen, in dem C- und N-Atome als Glieder abwechseln. Dabei sind Tautomerien möglich. Die Tricyansäure hat — wie das Phloroglucin in der Benzolreihe — eine Enol- und eine Ketoform:

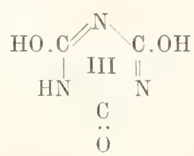


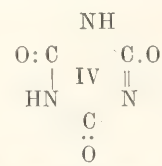
Eigentliche Cyanursäure
Enolform
Echte Säure



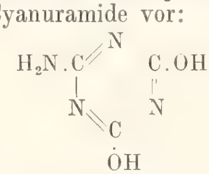
Isocyanursäure
Ketoform
Pseudosäure

und zwischen diesen die beiden gemischten Formen:

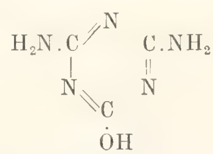




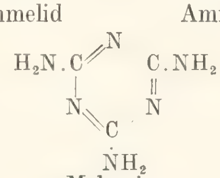
Sind die Hydroxyle der eigentlichen Cyanursäure durch NH_2-Gruppen ersetzt, so liegen Cyanuramide vor:



Ammelid

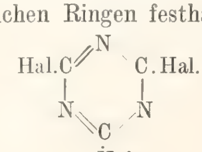


Ammelin



Melamin.

Von den Isomeren dieser Verbindungen, die sich von der Isocyanursäure durch Vertretung der Keton-Sauerstoffatome durch :NH-Gruppen ableiten und als Isocyanurimide zu bezeichnen sind, existieren Vertreter in den Alkylverbindungen des Isomelamins. Für die Struktur der Cyanurhaloide kommt nur der Kern der eigentlichen Cyanursäure in Frage, wenn man an der Vierwertigkeit des C in solchen Ringen festhält:



Die entsprechende Wasserstoffverbindung, Cyanurwasserstoff, selbst kennt man nicht, wohl die zwischen ihr und dem Melamin stehenden Aminoderivate.

Von den strukturchemisch möglichen freien Cyanursäuren ist nur eine Form bekannt. Sie heißt einfach Cyanursäure (Triuret), doch ist ihre Formel wahrscheinlich die der Isocyanursäure, des Tricarbonimids (Formel II). Ihr Charakter als „Pseudosäure" (nach Hantzsch) äußert sich darin, daß sie sich zunächst bei der Titration mit Natronlauge und Phenolphtalein wie eine einbasische Säure verhält, vermutlich unter Uebergang in die Form IV, aber auch mit 2 Aequivalenten Alkali Salze zu bilden vermag, die sich wohl von der Formel III ableiten, und beim Kochen noch ein 3. Aequivalent Base zu beständigen wohlkristallisierten Salzen (eigentliche Cyanurate von der Formel I) aufnimmt.

Die Säure wurde zuerst von Scheele unter den Destillationsprodukten der Harnsäure beobachtet, dann 1827 von Serullas durch Umsetzung des Cyanurchlorids mit Wasser in der Hitze, später von Wöhler aus Harnstoff, von Liebig aus Melam, Melamin usw. durch Säuren gewonnen.

Der Zerfall des Harnstoffs geschieht bei vorsichtigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (auch mit wasserfreiem Chlorzink) nach der Gleichung:

$$3CO(NH_2)_2 = (CONH)_3 + 3NH_3.$$

Auch Chlor verwandelt bei 130 bis 140° Harnstoff in Cyanursäure:

$$6CO(NH_2)_2 + 3Cl_2 = 2(CONH)_3 + 4NH_4Cl + 2HCl + N_2.$$

Bei diesen Prozessen entsteht auch Biuret $H_2N.CO.NH.CO.NH_2$, das seinerseits in der Hitze ebenfalls Cyanursäure und Ammoniak liefert.

Die Umwandlung des Cyamelids in Cyanursäure und ihre Bildung neben diesem wurde oben erwähnt. Primäres cyanursaures Kalium $C_3N_3O_3H_2K$ scheidet sich langsam ab, wenn man eine Lösung von Kaliumcyanat mit Essigsäure versetzt; aus diesem Salz machen Mineralsäuren Cyanursäure frei. Sie kristallisiert aus Wasser mit 2 Mol. Kristallwasser in monoklinen Säulen, die an der Luft verwittern, aus konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoktaëdern. Sie löst sich in 400 Teilen kalten Wassers, viel leichter in heißem, auch in heißem Alkohol. Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ammoniak, beim trockenen Erhitzen in Cyansäure.

Von ihren Salzen, die meist 1 oder 2, aber auch 3 Aequivalente Metall enthalten, ist ein Natriumsalz durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Ein charakteristisches Kupferammoniumsalz wird als amethystfarbener Niederschlag erhalten. Vom Quecksilbersalz $(C_3N_3O_3)_2Hg_3$ sind die beiden desmotropen Formen bekannt; der eigentlichen Cyanursäure kann man dasjenige Salz zuerkennen, das aus dem Trinatriumcyanurat (s. oben) mit Quecksilbersalzen entsteht und durch Alkali wieder zerlegt wird; der Isocyanursäure das andere, welches sich aus der freien Säure und Quecksilbersalzen bildet, von Alkali nicht zerlegt wird und darum wohl das Quecksilber an Stickstoff gebunden enthält.

Die Ester der eigentlichen Cyanursäure erhält man, wenn Chlorcyan (S. 811, Cyanätholine), Cyanurchlorid oder -bromid auf Natriumalkoholate oder Alkyljodide auf Silbercyanurat bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Der Methylester schmilzt bei 135°, siedet bei 263°, der Aethylester bei 29° bezw. 275°. Diese Cyanursäureester vermögen 6 Atome Brom anzulagern. Sie werden durch Alkali schrittweise über isolierbare Alkylcyanursäuren hinweg zu Cyanursäure und Alkohol verseift und beim Kochen allmählich in Isocyanursäureester verwandelt.

Die Ester der Isocyanursäure oder des Tricarbimids werden neben den Estern der Isocyansäure gebildet, wenn alkylschwefelsaure Salze mit Kaliumcyanat destilliert werden, ferner aus Cyanursäure und Diazoparaffinen und durch Umlagerung von Estern der eigentlichen Cyanursäure, also auch bei Reaktionen, die deren Entstehung erwarten ließen, wie beim Destillieren von Kaliumcyanurat mit alkylschwefelsauren Salzen, von Silbercyanurat oder alkalischen Lösungen der Cyanursäure mit Alkyljodiden. Die Ester lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether und destillieren unzersetzt. Der Methylester $C_3O_3(N.CH_3)_3$ schmilzt bei 176°, siedet bei 296°, der Aethylester bei 95° bezw. 276°. In heißen alkalischen Lösungen werden sie in Carbonate und primäre Amine gespalten:

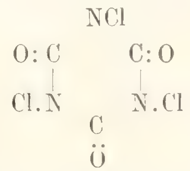
$$C_3O_3(NCH_3)_3 + 6KOH = 3CO_3K_2 + 2NH_2CH_3.$$

Neben diesen Estern der Cyanur- und Isocyanursäure sind auch solche bekannt, die sich von den gemischten Formen III und IV (S. 813) herleiten. Salzsäure spaltet nur die an Sauerstoff gebundenen Alkyle ab, und es ergeben sich alkylierte Isocyanursäuren, die auch aus den Produkten partieller Verseifung der Cyanursäureester durch Umlagerung hervorgehen.

Cyanurhaloide oder Tricyanhaloide $(CNHal.)_3$. Cyanurchlorid und Cyanurbromid (Serullas 1827) entstehen aus den zugehörigen Cyanhaloiden durch Polymerisation, die durch etwas freies Halogen verursacht wird, und aus Cyanursäure mit Phosphorpentahaloid. Cyanurjodid erhielt Klason durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Jodwasserstoff. Das Chlorid bildet monokline

Kristalle, schmilzt bei 145°, siedet bei 190°, riecht heftig, ähnlich wie Mäuseexkremente, und ist sehr giftig. Das Bromid ist ein ebenfalls sehr giftiges weißes amorphes Pulver, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt. Das Jodid, ein braunes unlösliches Pulver, zerfällt oberhalb 200° in Paracyan (s. Dicyan) und Jod. Mit Wasser oder Alkalien erhitzt, gehen die Cyanurhaloide in Cyanursäure über. Die Halogenatome lassen sich schrittweise gegen Amino- und Alkylaminogruppen austauschen.

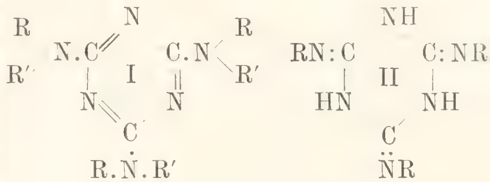
Von der Isocyanursäure leitet sich das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Kaliumcyanurat ab, die Trichlorylisocyanursäure (Trichloriminocyanursäure) vom Schmelzpunkt 245°. Die Formel



mit dem an N gebundenen Cl wird dadurch gestützt, daß die Verbindung mit Salzsäure Chlor entwickelt und mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff (unter Entwickelung von Stickstoff bezw. Abscheidung von Schwefel) Cyanursäure zurückbildet.

Cyanuramide. Ihre Kenntnis dankt man in erster Linie den Arbeiten von J. v. Liebig, A. W. v. Hofmann und P. Klason. Cyanurmonamid oder Ammelid, auch Melanurensäure, $C_3N_3(NH_2)(OH)_2$ und Cyanurdiamid oder Ammelin $C_3N_3(NH_2)_2OH$ entstehen aus dem Cyanurtriamid (Tricyantriamid) oder Melamin $C_3N_3(NH_2)_3$ durch schrittweisen Austausch der Ammoniakreste gegen Hydroxyl sowie durch Spaltung von Melam und Melem (s. u.) beim Kochen mit Säuren oder Laugen. Melanurensäure hat man auch bei der langsamen Destillation von Harnstoff erhalten. Auch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl in den Verbindungen, die durch teilweise Umsetzung des Cyanurchlorids mit Ammoniak entstehen, liefert Ammelid und Ammelin. Durch Sodalösung lassen sie sich trennen. Sie sind schwerlösliche weiße Pulver, bilden mit Säuren sowohl wie mit Basen Salze und geben bei Fortsetzung der Hydrolyse Cyanursäure. Auch Alkylverbindungen von ihnen sind dargestellt worden. Das Melamin geht als Polymerisationsprodukt aus Cyanamid und Dicyandiamid beim Erhitzen (neben Melam) hervor, ferner aus Cyanurchlorid und Trithiocyanursäuremethylester beim Behandeln mit Ammoniak und aus Ammoniumrhodanat NH_4SCN beim raschen Erhitzen. Bei dieser von Liebig aufgefundenen Bildungsweise ist in dem Zersetzungsprodukt das Melamin als Rhodanat neben Melam (-rhodanat) und Melem enthalten. Das Melamin kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen monoklinen Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether kaum löslich, läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren, zerfällt dabei aber leicht in Mellon und Ammoniak, gibt mit 1 Aequivalent Säure kristallinische Salze und geht, mit Kali geschmolzen, in Kaliumcyanat über.

Ebenso wie im Falle der Cyanursäure kennt man beim Melamin von der Substanz selbst nur eine, von ihren Alkylverbindungen beide Formen:



(R′ kann auch H sein).

Die eigentlichen Alkylmelamine (I) entstehen aus den Trithiocyanursäureestern $C_3N_3(S.CH_3)_3$ und aus Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ durch Erhitzen mit primären und sekundären Aminen. So kann man durch aufeinanderfolgende Behandlung von Cyanurchlorid mit Ammoniak, Methyl- und Aethylamin — einerlei in welcher Reihenfolge — das Methyläthymelamin vom Schmelzpunkt 176° erhalten. Die Alkylmelamine werden durch starke Salzsäure in Cyanursäure und Alkylamine zerlegt.

Die Alkylisomelamine (II) gehen aus den Alkylcyanamiden N : C.NH.R durch Polymerisation beim Eindampfen oder längeren Stehen ihrer Lösungen hervor und entstehen auch aus Cyanamid mit Diazoparaffinen und Dialkylsulfaten. Das Trimethylisomelamin $C_3N_3(CH_3)_3(NH)_3 + 3H_2O$ sublimiert leicht und schmilzt wasserfrei bei 179°. Salzsäure spaltet diese Verbindungen in Isocyanursäureester und Salmiak.

Von gemischten Melaminen, welche zugleich Amid- und Imidkörper sind, hat man Phenylverbindungen dargestellt.

Anzufügen sind hier noch die amorphen, weißen, in Wasser unlöslichen, stickstoffreichen Verbindungen Melam $C_6H_9N_{11}$, Melem $C_6H_6N_{10}$ und Mellon $C_6H_3N_9$ $(C_6H_9N_{11}—2NH_3)$, von denen die ersten beiden bei 300°, das letzte bei gelindem Glühen aus Ammoniumrhodanat (neben Melaminrhodanat und den flüchtigen Verbindungen Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak) entstehen. Ihre Bruttoformeln können mit einiger Wahrscheinlichkeit auseinandergezogen werden in $[(NH_2)_2\text{-}C_3N_3]$, $[(NH_2)C_3N_3(NH)]_2$ und $C_3N_3(NH)_3\text{-}C_3N_3$. Melam gibt beim Kochen mit Kalilauge und Säuren Ammoniak und Ammelin, mit Vitriolöl ebenso wie Melem Ammelid.

Mellon reagiert mit Kalium unter Feuererscheinung, zerfällt in Gegenwart von Cyan, nicht in reinem Zustande, mit Kalilauge in Ammoniak und Mellonkalium, ein Salz des Mellonwasserstoffs:

$$3C_6H_3N_9 + 6KOH = 2K_3C_9N_{13} + NH_3 + 6H_2O.$$

Dasselbe Salz wird durch Verschmelzen von Kaliumrhodanat mit Antimontrichlorid erhalten. Es kristallisiert mit $5H_2O$ in Nädelchen. Längeres Kochen mit Kalilauge zerlegt das Mellonkalium in Ammoniak und das Salz der Cyamelursäure (neben Ammelid):

$$2K_3C_9N_{13} + 2KOH + 6H_2O = K_3C_6N_7O_3 + 5NH_3,$$

das mit $3H_2O$ lange Nadeln bildet. Endprodukte der Hydrolyse sind Ammoniak und Cyanursäure. Melam, Mellon usw. sind heute nur noch von geringem Interesse, haben aber zur Zeit ihrer Entdeckung durch Liebig 1834 großes Aufsehen und scharfe Kontroversen hervorgerufen; die Erklärung dafür liegt in der Aehnlichkeit dieser Verbindungen, die aus einem damals als anorganisch geltenden Material hervorgegangen waren, mit gewissen tierischen Stoffen.

8. Thiocyansäure (Rhodanwasserstoff) und Isothiocyansäure mit ihren Derivaten. Die Cyan- und Isocyansäure haben ihre Analoga in der Thiocyan- und Isothiocyansäure;

$N \vdots C.SH$	$S:C:NH$
Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoff	Isothiocyansäure oder Sulfocarbimid.

Während aber bei den sauerstoffhaltigen Säuren die Isomerie nur im Bereiche der Möglichkeit liegt, alle dahin gehörenden Verbindungen nur in einer Form bekannt sind und die Salze vielleicht, die Ester bestimmt der Isocyansäure zugeschrieben werden müssen, kennt man bei den geschwefelten Säuren zwar ebenfalls nur eine Form der freien Säure und nur eine Reihe von Salzen, doch gehören diese der eigentlichen Thiosäure zu, und zudem leiten sich Ester von ihr sowohl wie von der Isosäure ab.

Die Thiocyansäure oder der Rhodanwasserstoff (Sulfocyansäure, Schwefelblausäure) wurde 1798 von Buchholz zuerst beobachtet, von Porret 1814 aus Berlinerblau und Kaliumsulfid darzustellen gelehrt und 1820 von Berzelius der Zusammensetzung nach erkannt.

Sie kommt als Natriumsalz im Speichel und im Harn des Menschen und verschiedener Tiere (wie Pferd, Hund, Rind) und als Allylrhodanat neben Allylsenföl im Destillat der Senfsamen vor. Man erhält die freie Säure in wässeriger Lösung durch Zerlegung ihres Kalium- oder Baryumsalzes mit Schwefelsäure oder ihres Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff. Läßt man konzentrierte Schwefelsäure auf eine Mischung von Rhodankalium und Phosphorpentoxyd tropfen (in Wasserstoff-Atmosphäre bei 40 bis 60 mm Quecksilberdruck) und kühlt die entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung ab, so gelangt man zur wasserfreien Säure.

Diese ist eine weiße Kristallmasse, die bei etwa $+5^0$ schmilzt, leicht flüchtig und in Wasser, Alkohol und Aether äußert leicht löslich ist. Ihrem Leitvermögen nach gehört sie zu den stärksten Säuren. Ihr stechender Geruch erinnert an Essigsäure. Sie ätzt die Schleimhäute stark. Außerhalb der Kältemischung polymerisiert sie sich in wenigen Minuten unter starker Erhitzung zu einer gelben Masse, die aus Xanthanwasserstoff und Dithiocyansäure (s. u.) besteht. Auch in wässeriger Lösung zersetzt sich die Säure allmählich. In Gegenwart organischer Säuren entstehen dann Kohlenoxydsulfid COS und die entsprechenden Säurenitrile oder -amide. Bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser addiert sich Chlorwasserstoff an Rhodanwasserstoff zu Thiocarbaminsäurechlorid $NH_2.CS.Cl$. Schwefelwasserstoff spaltet den Rhodanwasserstoff in Ammoniak und Schwefelkohlenstoff:

$$H_2S + HSCN = NH_3 + CS_2.$$

Reduktion mit Zink und Salzsäure führt zu Trithioformaldehyd $(CH_2S)_3$, Ammoniak, Methylamin und Schwefelwasserstoff.

Die Salze der Thiocyansäure, Rhodanate, auch Rhodanide genannt, bilden sich allgemein aus den Cyaniden durch Aufnahme von Schwefel beim Schmelzen und auch in wässeriger Lösung sowie durch Umsetzung der Thiosulfate mit Metallcyaniden. Rhodannatrium ist auch aus Schwefelkohlenstoff mit Natriumamid darzustellen. Rhodanammonium, zerfließliche, unter starker Abkühlung sich lösende Kristalle wie die Alkalirhodanate, entsteht noch aus Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak:

$$CS_2 + 2NH_3 = H_2N.CS.S.NH_4 \text{ bei } 120-130^0$$
$$H_2NCSSNH_4 + 2NH_3 = NCSNH_4 + (NH_4)_2S$$
bei 105^0 und 15 Atm.

Es bildet sich bei der Destillation schwefel- und stickstoffhaltiger organischer Körper. Die Technik gewinnt es aus der Gasreinigungsmasse und dem Gaswasser. Es findet in der Kattundruckerei Verwendung. Bei 170 bis 180^0 wandelt es sich in Sulfoharnstoff $CS(NH_2)_2$ um, doch nicht so vollständig wie das Ammoniumcyanat in Harnstoff. Von der Zersetzung des Ammoniumrhodanats bei höherer Temperatur war bei den Cyanuramiden die Rede. Von besonderem Interesse sind von anderen Rhodanaten die des Eisens, Quecksilbers und Silbers (s. die betreffenden Metalle). Die dunkelrote Farbe des Ferrirhodanats ist die Ursache für den Namen Rhodan (*ῥόδον* Rose) gewesen. Rho-

danide vermögen sich zu komplexen Salzen zu vereinigen.

Dem Rhodankalium entspricht ein Selencyankalium $NC.SeK$, das beim Schmelzen von Kaliumcyanid mit Selen entsteht. Man kennt auch die zugehörige freie Säure und Ester von ihr.

Salzartige Additionsprodukte bildet der Rhodanwasserstoff mit Alkoholen, z. B. $NCSH,2CH_3OH$. Eine Verbindung mit Aether hat die Zusammensetzung $NCSH(C_2H_5)_2O$.

Die Ester der Thiocyansäure oder Alkylrhodanate entstehen bei der Destillation von Kaliumrhodanat mit Alkylsulfaten oder Alkylhaloiden:

$$NC.SK + RJ = NC.S.R + KJ,$$

außerdem durch Umsetzung von Chlorcyan mit Merkaptiden:

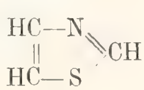
$$C_2H_5.SK + NCCl = NC.S.C_2H_5 + KCl$$

und aus dem Rhodanwasserstoff mit Diazoparaffinen.

Die einfachen Ester sind flüssig, in Wasser unlöslich und riechen lauchartig. Der Methylester siedet bei 133°, der Allylester bei 161°. Bei dieser Temperatur lagert sich der letztere in Allylsenföl (s. unten) um. Das gleiche geschieht beim Erhitzen der anderen Alkylrhodanate. Für den Methylester liegt die Umwandlungstemperatur bei 180 bis 185°. Reduktion mit Zink und Schwefelsäure spaltet in Cyanwasserstoff und Merkaptane:

$$C_2H_5S.CN + 2H = C_2H_5SH + HCN.$$

Zum Unterschied von den isomeren Senfölen geben sie mit alkoholischem Kali Rhodankalium. Schwefelwasserstoff wird bei 100° zu Dithiocarbaminsäureestern $R.S.CS.NH_2$ aufgenommen. Kochende Salpetersäure oxydiert zu Alkylsulfosäure — ein Zeichen, daß das Alkyl des Esters am Schwefelatom gesessen hat. Durch Umlagerung von aromatischen p-Halogendiazoniumrhodanaten erhält man p-Rhodandiazoniumhaloide, stark explosive Verbindungen. Statt durch Alkyle läßt sich das Metall der Rhodanate auch durch andere organische Reste ersetzen. So liefern Chloraceton und Chloressigsäure Rhodanaceton $NC.S.CH_2.CO.CH_3$ bezw. Rhodanessigsäure $NC.S.CH_2.COOH$, zwei Verbindungen, die sich leicht in cyklische, in Derivate des Thiazols



umwandeln.

Die Ester der Isothiocyansäure oder Senföle (Alkylthiocarbimide) gehen durch Umlagerung aus den Estern der Thiocyansäure hervor. Sie entstehen ferner, wenn man Dialkylthioharnstoffe mit Phosphorpentoxyd und Isocyansäureester mit Phosphorpentasulfid destilliert. Aus primären Aminen erhält man sie mit Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ durch einfache Umsetzung, aber auch mit Schwefelkohlenstoff und zwar über folgende Etappen:

$$2CS_2 + 2NH_2R \xrightarrow{\text{in Aether}} 2S{:}C\begin{matrix}NHR\\ S.NH_3R\end{matrix}$$

$$\xrightarrow[(HgCl_2.FeCl_3)]{AgNO_3} 2S{:}C\begin{matrix}NHR\\ SAg\end{matrix} \xrightarrow[\text{mit Wasser}]{\text{Kochen}}$$

$$2S{:}C{:}NR + Ag_2S + H_2S.$$

Diese Reaktionsfolge dient zum Nachweis primärer Amine (Senfölprobe von A. W. Hofmann).

Die Senföle sieden niedriger als ihre Isomeren. Sie sind in Wasser kaum löslich. Ihre Dämpfe riechen stechend und reizen zu Tränen. Der Methylester ist fest, schmilzt bei 34° und siedet bei 119°. Die übrigen höher siedenden Ester sind flüssig. Unter ihnen nimmt der Allylester, das eigentliche Senföl, $S{:}C{:}N.CH_2.CH{:}CH_2$ als Spaltprodukt eines Naturkörpers, des Sinigrins oder myronsauren Kaliums aus dem schwarzen Senfsamen, der Meerrettigwurzel und einigen Brassica-Arten, eine besondere Stellung ein. Unter der Wirkung des Myrosins, des spaltenden Fermentes, entsteht neben dem Senföl bei niederer Temperatur in geringer Menge das isomere Rhodanallyl. Die Umlagerung des Rhodanallyls, das nach der allgemeinen Bildungsweise der Rhodanalkyle leicht zu erhalten ist, bei der Destillation kann zur künstlichen Darstellung des Senföls dienen. Es siedet bei 150,7° und hat bei 10° das spezifische Gewicht 1,017. Auf der Haut zieht es Blasen. Wiederholte Destillation mit Wasser spaltet in Schwefel und Crotonsäurenitril (s. oben). Andere Senföle, die durch Spaltung natürlicher Glukoside frei werden, sind optisch aktives sekundäres Butylsenföl $SCN.CH(CH_3)(C_2H_5)$ aus Löffelkraut und Bitterkresse, Crotonyl- oder richtiger Vinylpropionylsenföl $SCN.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ aus Rapssamen, Benzylsenföl $SCN.CH_2.C_6H_5$ aus Kapuziner- und Gartenkresse, Phenyläthylsenföl $SCN.CH_2.CH_2.C_6H_5$ aus Resedawurzel und Brunnenkresse, p-Oxybenzyl- oder Sinalbinsenföl $SCN.CH_2.C_6H_4.OH$ aus weißen Senfsamen und Cheirolin $SCN.CH_2.CH_2.CH_2.SO_2.CH_3$ aus Goldlack. Die letzten beiden Verbindungen sind nur wenig flüchtig.

Die Senföle werden von Salzsäure bei 100°, von Wasser bei 200° in primäre Amine, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure gespalten:

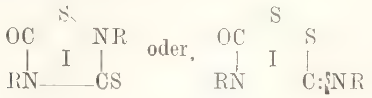
$$S{:}C{:}N.R + 2H_2O = H_2N.R + H_2S + CO_2.$$

Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure erhält man neben dem Amin Kohlenoxysulfid $S{:}C{:}O$ (das durch weitergehende Hydrolyse in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zerfallen kann). Nas-

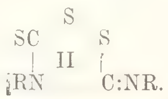
zierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) liefert ebenfalls primäre Amine und zwar neben Thioformaldehyd, der sich sogleich zu Trithiomethylen polymerisiert:

$$S:C:N.R + 4H = H_2N.R + S:CH_2.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Senföle entstehen sogenannte Senföloxyde (I) und Senfölsulfide (II):



(nach M. Freund) (nach Hantzsch)



Alkohole und Amine werden von den Senfölen in derselben Weise addiert wie von den Isocyansäureestern (s. oben); es bilden sich Thiourethane bezw. Thioharnstoffe (Allylthioharnstoff = Thiosinamin). Auch kann wie dort die Hydrolyse, wenn sie mit gelinden Mitteln erfolgt, zu symmetrischen Harnstoffen führen; z. B. gibt Allylsenföl beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd unter gleichzeitiger Entschwefelung Diallylharnstoff $(C_3H_5N)_2CO$ (Sinapolin). Bewirkt man die Entschwefelung in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd oder -chlorid, so kann man die entsprechenden Isocyansäureester fassen, die mit Wasser dann Dialkylharnstoffe geben.

Durch Einwirkung von Carbonsäurechloriden auf Rhodanblei kann man Acylrhodanate oder Acylthiocarbimide S:C:N.-OC.R gewinnen.

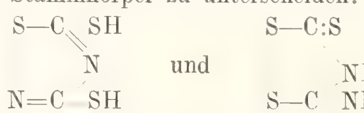
Neben den Rhodan- und Senfölverbindungen gibt es noch einige andere Schwefelcyanverbindungen, die aus Rhodanaten herhervorgehen. Wie sich zu einer Säure ihr Anhydrid, so verhält sich zur Thiocyansäure das Cyansulfid $(CN)_2S$ (Lassaigne). Man erhält es aus Quecksilbercyanid mit Chlorschwefel SCl_2 oder aus Rhodansilber mit Jodcyan in Form wasserklarer, flüchtiger, leicht löslicher Tafeln oder Blättchen, die bei 65° schmelzen, sich in wässeriger Lösung bald zersetzen und mit Ammoniak zu $(CN)_2S$, $2NH_3$ vereinigen. Polymere des Rhodanwasserstoffs sind Di- und Trithiocyansäure. Die Dithiocyansäure hat zwei tautomere Formen:

$$\begin{matrix}HS\\HS\end{matrix}\!\!>C:N.CN \text{ und } \begin{matrix}HS\\S\end{matrix}\!\!\gg C.NH.CN.$$

Die erste liegt nur vor in den Salzen, die sich beim Behandeln der Isopersulfocyansäure (s. unten) mit stark verdünnten Alkalien bilden. Die zweite Form entsteht neben Schwefel aus Xanthanwasserstoff (Isopersulfocyansäure) mit kalter konzentrierter Kalilauge und neben dieser bei der Zersetzung von Rhodanammonium mit Salzsäure. Die gut charakterisierte Salze und auch Ester (Dimethylester schmilzt bei 57°) bildende zweibasische Säure kristallisiert in freiem Zustande aus heißem Wasser in kugeligen Aggregaten feiner gelblicher Nädelchen. In heißen Lösungen dissoziiert sie bald zu Rhodanwasserstoff.

Die Trithiocyansäure, Thio- oder Sulfocyanursäure $C_3N_3(SH)_3$ (A. W. Hofmann) existiert als freie Verbindung wie die Cyansäure nur in einer Form. Sie entsteht aus Cyanurchlorid und Kaliumhydrosulfid oder Schwefelnatrium, bildet feine gelbe Nadeln, die sich erst über 200° zersetzen, und gleicht chemisch der Cyanursäure, in die man sie leicht überführen kann. Der Methylester $C_3N_3(S.CH_3)_3$ schmilzt bei 188°. Seine Umsetzung mit Ammoniak wurde beim Melamin erwähnt. Ester der Isothiocyanursäure $C_3S_3(NR)_3$ scheinen durch Polymerisation aus Senfölen mit Kaliumacetat zu entstehen.

Als Zersetzungsprodukt des Rhodanwasserstoffs wurde von Wöhler eine „geschwefelte Schwefelblausäure" (Ueberschwefelblausäure) $H_2C_2N_2S_3$ entdeckt. Man hat bei den hierher gehörenden Verbindungen zwei Stammkörper zu unterscheiden:



Perthiocyansäure (Persulfocyansäure) — Xanthanwasserstoff (Isopersulfocyansäure, Imidothiodisulfazolidin).

Beide gehen leicht ineinander über. Als freie Verbindung ist nur der Xanthanwasserstoff bekannt. Man erhält ihn nämlich infolge einer eigentümlichen Umlagerung auch, wenn man zu Salzen der Perthiocyansäure starke Säuren gibt. Die Alkalisalze der Perthiocyansäure entstehen aus Dithiocyanaten beim Kochen mit Schwefel und infolgedessen bei der Einwirkung von Alkalien auf Xanthanwasserstoff, der in erster Phase in Dithiocyanat und Schwefel gespalten wird. Sie werden durch Jod und Kaliumpermanganat oxydiert, wobei 2 S in SO_4 übergehen. Aus dem Blei- und Silbersalz erhält man mit Halogenalkylen Ester, die durch Salzsäure in Merkaptane (neben Salmiak und Kohlendioxyd) zerlegt werden, so daß die Alkyle an S gebunden sein müssen. Der Dimethylester schmilzt bei 42° und siedet bei 279°. Den Xanthanwasserstoff stellt man durch Zersetzung von Rhodanammoniumlösung mit starker Salzsäure dar und trennt ihn von der mitentstandenen Dithiocyansäure durch Kristallisation aus Essigsäure. Die goldglänzenden dünnen

Nadeln sind schwer löslich, geruchlos und recht beständig. Mit Cyankalium lösen sie sich glatt zu Rhodankalium. Xanthanwasserstoff ist keine eigentliche Säure, gibt aber mit Lösungen von Silber- und Mercuronitrat Niederschläge von Metallverbindungen. Durch Kalilauge wird er in der Kälte in Schwefel und das Dikaliumsalz der Dithiocyansäure gespalten, die sich langsam zum Perthiocyanat vereinigen. Reduktion in saurer Lösung gibt Salze des Thioharnstoffs $CS(NH_2)_2$ und Schwefelkohlenstoff. Das einzige gut definierte Derivat des Xanthanwasserstoffs ist seine Acetylverbindung.

Schwefelcyan (Perthiocyan) und Pseudoschwefelcyan (CNS)x sind gelbe, unlösliche, amorphe Oxydationsprodukte von Rhodanaten. Schwefelcyan bildet sich aus trocknen Rhodanaten mit trocknen Halogenen, Pseudoschwefelcyan — vermutlich nicht einheitlich — aus wässerigen Lösungen der Rhodanate mit Halogenen, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd usw. Vorwiegend das Schwefelcyan gibt, mit Wasser oder Natronlauge behandelt, einen gelben substantiven Baumwollfarbstoff, das Kanarin, von schwach saurem Charakter und der Formel $C_8N_8S_7H_6O$(?) Daneben entsteht ein anderer gelber Körper, $C_3N_4H_4S_2O$, der, mit Alkalisulfhydraten aufgespalten, Thioammelin $(CN)_3(NH)_2SH$ und Dithiomelanurensäure $(CN)_3(NH_2)(SH)_2$ liefert.

Schwefelhaltige Cyanverbindungen sind endlich noch Flavean-, Rubeanwasserstoff und Chrysean. Sie wurden beim Dicyan bezw. Cyankalium aufgeführt.

Literatur. ***F. Beilstein***, *Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Hamburg 1893—1906.* — ***O. Dammer***, *Handbuch der anorganischen Chemie, Stuttgart 1892—1903.* — ***Meyer-Jacobson***, *Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1907.* — ***V. v. Richter, Anschütz, Schroeter***, *Organische Chemie, 11. Aufl., Bonn 1909.* — ***V. v. Richter - Klinger***, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 12. Aufl., Bonn 1910.* — ***Chemisches Zentralblatt***, *Berlin (die Referate, welche Cyanverbindungen betreffen, sind im systematischen Register jedes Halbjahres unter „Derivate der Kohlensäure“ genannt).* — ***H. Grossmann und A. Aufrecht***, *Cyan-, Oxycyan-, Isocyan-, Thiocyan- und Selenocyangruppe, Handbuch „Die Methoden der organischen Chemie“ von Th. Weyl, Leipzig 1909.* — ***J. U. Nef***, *Die Chemie des Cyans und des Isocyans, In Liebigs Ann. d. Chemie, Bd. 287, S. 265 bis 359, Leipzig 1895.* — ***K. A. Hofmann***, *Ueber Eisenpentacyanverbindungen, In Liebigs Ann. Bd. 312, S. 1 bis 32, 1900.* — ***J. Volhard***, *Justus von Liebig, 2. Bd. Kapitel „Cyanverbindungen, Mellon“, Leipzig 1909.* — ***H. Kopp***, *Geschichte der Chemie, 4. Bd. S. 369 bis 381, Braunschweig 1847.*

H. Wienhaus.

Cyklische Verbindungen.

Während die „aliphatischen Verbindungen“ eine „offene“ Kohlenstoffkette enthalten (vgl. den Artikel „Aliphatische Reihe“ usw.), ist in zahlreichen anderen organischen Stoffen eine „geschlossene“ Kette anzunehmen, d. h. die Kohlenstoffatome sind „ringförmig“, „cyklisch“ aneinander gebunden („isocyklische Systeme“) oder sie bilden unter Mitwirkung eines oder mehrerer anderer Elemente einen Ring („heterocyklische Systeme“). Näheres siehe in den Artikeln „Isocyklische Systeme“ und „Heterocyklische Systeme“.

Czapski

Siegfried.

Geboren am 28 Mai 1861 in Obra in der Provinz Posen, gestorben am 29. Juni 1907 in Jena. Er studierte in Göttingen und Berlin, promovierte dort 1884, und trat darauf auf Empfehlung seines Lehrers Helmholtz als Privatassistent bei Professor Abbe in Jena ein, eine Stellung, die er bis 1889 bekleidete, trat dann in den Dienst der Firma Carl Zeiß, wurde 1891 Mitglied der Geschäftsleitung und nach Abbes Tod 1905 auch Vertreter der Carl Zeiß-Stiftung und Mitglied der Geschäftsleitung des Glaswerks Schott und Genossen. Czapskis Arbeiten liegen auf optischem Gebiet. In seinem 1893 erschienenen bedeutenden Werk: Theorie optischer Instrumente nach Abbe hat er die Abbeschen Ideen systematisch dargestellt. Auch Abbes sozialpolitischen Ideen brachte er ein warmes Verständnis entgegen und machte sich um ihre Verwirklichung verdient; so ist das Jenaer Volkshaus mit seine Schöpfung.

Literatur. ***F. F. Martens***, *Siegfried Czapski, Gedächtnisrede, erschienen in den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, IX. Jahrg., No. 24, S. 741.*

E. Drude.

D.

Dach

heißt in der Geologie die Oberseite einer Schicht, die Unterseite Sohle (vgl. den Artikel „Schichtung").

Daguerre

Louis Jaques Mandé.

Geboren am 18. November 1789 in Corneilles in der Normandie, gestorben am 10. Juli 1851 in Petit Bry sur Marne. Er war ein geschätzter Dekorationsmaler. Mehrere Jahre bemühte er sich vergeblich Bilder in der Kamera zu fixieren. Im Jahr 1829 verband sich Nicéphore Niepce, der in der gleichen Richtung gearbeitet hatte, mit ihm; doch erst nach Niepces Tod gelangte Daguerre 1838 zum Ziel und stellte die unter dem Namen Daguerreotypie bekannten Photographien her. Durch Arago wurde das Verfahren der französischen Akademie bekannt gegeben, die Daguerre und den Erben Niepces eine jährliche Rente aussetzte und das Verfahren veröffentlichte. Daguerre wurde zum Offizier der Ehrenlegion ernannt.

Literatur. *Les inventeurs du gaz et de la photographie. Paris 1885.*

E. Drude.

Dalton

John.

Geboren am 6. September 1766 in Eaglesfield (Cumberland), Sohn eines armen Wollwebers, wußte sich ohne eigene Hilfsmittel autodidaktisch in mathematischen, physikalischen und chemischen Fächern so auszubilden, daß er zu einem naturwissenschaftlichen Führer wurde, und dies ohne eine öffentliche Stellung zu bekleiden. Er starb als Privatgelehrter in Manchester am 27. Juli 1844. Seine größte Tat ist die Aufstellung und erste Ausbildung der chemischen Atomtheorie gewesen, deren Erfassung etwa in das Jahr 1802 fällt. Zuvor hatte er auf physikalischem Gebiete wertvolle Untersuchungen begonnen über Gase, besonders über ihr Verhalten bei Temperaturänderungen und bei ihrer Absorption durch Wasser und andere Flüssigkeiten, wobei er das nach ihm und Henry benannte Gesetz auffand, nach welchem die absorbierte Menge Gas dem darauf lastenden Druck proportional ist. Zu gleicher Zeit hatte er an sich selbst Farbenblindheit entdeckt und Versuche über diese, nach ihm Daltonismus genannte Erscheinung angestellt.

Die Aufstellung der Atomtheorie hat sich, wie man annehmen kann, folgendermaßen vollzogen: Dalton war als spekulativ angelegter Geist geneigt, aus dem Verhalten der Gase auf die gleiche Gestalt und Größe ihrer kleinsten Teilchen zu schließen. Für endliche Teilbarkeit der chemischen Stoffe sprachen sodann die durch den Versuch gefundenen multiplen Proportionen. Er ermittelte nämlich durch Analyse von Verbindungen eines Elementes mit einem zweiten das Bestehen weniger, einfacher Verbindungsverhältnisse; so fand er, daß die auf die gleiche Menge Kohlenstoff im Kohlenoxyd und in der Kohlensäure berechneten Sauerstoffmengen sich wie 1 : 2 verhielten, u. a. m. Die einfachste Erklärung dafür war durch die Annahme gegeben, daß infolge der Vereinigung einer bestimmten Zahl von Atomen des einen Elementes mit je einem Atom des anderen die verschiedenen Verbindungen entstehen. Der Ausbau dieser Hypothese war die chemische Atomtheorie, die fortan den Grundpfeiler aller chemischen Forschungen gebildet hat.

Daltons Versuch, aus den Verbindungsverhältnissen zweier Elemente deren relative Atomgewichte zu bestimmen, fiel sehr ungenau aus. Ebenso hatte er wenig Erfolg mit seiner atomistischen Zeichen- und Formelsprache; aber die von ihm ausgestreute Saat hat durch die Arbeiten anderer Chemiker, Berzelius an der Spitze, reichste Früchte getragen.

Dalton trat mit seiner Atomtheorie an die große Oeffentlichkeit im Jahre 1808 mit dem ersten Band seines Werkes „New system of chemical philosophy", welches deutsch von Fr. Wolff 1812 herausgegeben wurde; die wichtigsten Teile wurden in Ostwalds Klassikern

Nr. 3 veröffentlicht. Daltons Freund, Thomas Thomson, hatte schon 1807 in seinem „System of chemistry“ die Grundzüge der Atomlehre mitgeteilt. Ueber Daltons Leben und Wirken geben die Biographien von Henry und von Lonsdale Aufschluß. Die Frage, ob Dalton zuerst durch Versuche zu seiner Atomtheorie geführt worden sei, oder auf spekulativem Wege ohne experimentelle Hilfsmittel, ist vielfach erörtert worden, am gründlichsten in mehreren Abhandlungen von Meldrum (Manchester 1910/11). Vgl. auch E. von Meyer, Geschichte der Chemie S. 168ff.

E. von Meyer.

Dames

Wilhelm Barnim.

Am 9. Juni 1843 zu Stolp in Pommern geboren, studierte er seit 1863 in Breslau und Berlin, wurde 1870 Assistent an der Berliner Bergakademie, 1871 Assistent von Beyrich am Mineralogischen Museum, habilitierte sich 1874 an der Universität in Berlin, wurde 1878 außerordentlicher, 1891 ordentlicher Professor der Geologie und Paläontologie und 1896 Direktor der paläontologischen Abteilung des Museums. Er starb am 22. Dezember 1898.

Viele Jahre arbeitete Dames an der geologischen Landesaufnahme besonders am Nordostrande des Harzgebirges. Er gehörte zu den ersten Forschern, die sich der Torellschen Inlandeistheorie anschlossen. Zu ihrer Prüfung beschäftigte er sich eingehend mit den Glazialablagerungen der norddeutschen Tiefebene und unternahm Reisen nach Esthland und Schweden. Weiter studierte er die silurische Formation Gotlands und der russischen Ostseeprovinzen. Von seinen paläontologischen Veröffentlichungen ist besonders die berühmte Beschreibung des Archäopteryx im Berliner Museum hervorzuheben, die geradezu das Muster einer paläontologischen Abhandlung darstellt. Neben anderen Arbeiten über fossile Wirbeltiere schrieb er noch über Trilobiten, über die Echiniden des Jura und des Tertiärs.

Gemeinschaftlich mit E. Kayser gab er die Paläontologischen Abhandlungen heraus (seit 1883 Berlin, neue Folge seit 1886 Jena). Bis zu seinem Tode war er Mitredakteur des Neuen Jahrbuchs für Mineralogie, Geologie usf. Auch die Zeitschrift der deutschen Geologischen Gesellschaft wurde lange von ihm redigiert.

Literatur. ***Fr. Frech,*** *Nekrolog. Paläontologische Abhandlungen, Bd. 4, H. 3. Jena 1900.* — ***E. Koken,*** *Wilhelm Barnim Dames. Neues Jahrbuch f. Mineralogie u. s. f., 1899, II.*

O. Marschall.

Dämpfe.

1. Gesättigte, ungesättigte Dämpfe, Dampfspannung. 2. Verdunsten, Verdampfungsgeschwindigkeit, Nebelbildung, Taupunkt. 3. Sieden, Verdampfungswärme, Siedetemperatur, Siedeverzug, Kälteerzeugung, Leidenfrostsche Erscheinung. 4. Dampfdruck von festen Körpern, von Lösungen, Siedepunktserhöhung, Henrysches Gesetz. 5. Zahlenmaterial.

1. Gesättigte, ungesättigte Dämpfe, Dampfspannung. Man hat früher angenommen, daß zwischen Gasen und Dämpfen ein prinzipieller Unterschied bestände, und daß die Verschiedenheit der an ihnen beobachteten Gesetzmäßigkeiten auf Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften zurückzuführen sei. Diese Auffassung stammt aus jener Zeit, wo man glaubte, daß es bei gewissen Gasen nicht möglich sei, sie in den flüssigen Zustand überzuführen, und wo man diese darum als permanente Gase bezeichnete. Diese Benennung mußte aufgegeben werden, als es sich herausstellte, daß für die Verflüssigung eines Gases nicht nur der angewandte Druck, sondern auch seine Temperatur maßgebend ist, und daß es für jedes Gas eine charakteristische Temperatur gibt, oberhalb derer es auch bei Anwendung der stärksten Drucke nicht verflüssigt werden kann. Erst bei Abkühlung bis zu dieser, der sogenannten „kritischen Temperatur“ erfolgt die Verflüssigung des Gases und es tritt dieselbe dann bei einem bestimmten Druck, dem sogenannten „kritischen Druck“ ein (vgl. den Artikel „Aggregatzustände“).

Schließt man ein beliebiges Gas bei einer Temperatur, die unterhalb der kritischen liegt, in einen Zylinder mit beweglichem Stempel ein, so ist folgendes an ihm zu beobachten. Vermindert man das Volumen bei konstant gehaltener Temperatur, so tritt anfangs Zunahme des Druckes ein, und falls das Gas hinreichend weit von seinem Kondensationspunkte entfernt ist, befolgt es die Gasgesetze. Bei stetig fortgesetzter Verkleinerung des Volumens hört diese Druckzunahme jedoch bei einem bestimmten Punkte auf. In diesem Moment tritt teilweise Verflüssigung des Gases ein, die bei weiterer Volumenverminderung zunimmt, während dabei der Druck dauernd konstant bleibt. Letzterer steigt erst wieder an, wenn alles Gas flüssig geworden ist, und nun durch weitere Volumenverminderung eine Zusammendrückung der entstandenen Flüssigkeit hervorgerufen werden soll.

Bei einer gegebenen, unter der kritischen liegenden Temperatur ist es somit nicht möglich, den Gasdruck über einen bestimmten Betrag zu steigern, und zwar weil es nicht möglich ist, die Dichte des Gases, also die in der Volumeneinheit enthaltene Masse, über einen bestimmten Wert wachsen zu lassen. Jeder Versuch, eine solche Steigerung zu erreichen, wird von dem Gase dadurch beantwortet, daß es den diesen Wert übersteigenden Betrag an Gasmasse durch Kondensation in flüssigem Zustande ausscheidet. — Gemäß den

Vorstellungen der kinetischen Gastheorie würde sich bei einer gegebenen Temperatur nur eine bestimmte Anzahl von in hin- und hergehender Bewegung befindlichen Gasmolekülen pro Volumeneinheit in gasförmigem Zustande halten können. Sobald man bei Volumenverminderung diese Zahl überschreitet, kommen die zwischen den Molekülen tätigen Kräfte in der Weise zur Wirksamkeit, daß eine bestimmte Anzahl von Molekülen in den tropfbar-flüssigen Zustand übergeht und als Kondensat ausfällt.

Ebenso wie man bei einer Lösung bei einer bestimmten Konzentration von „Sättigung" spricht, so nennt man auch einen Dampf „gesättigt" oder „Sattdampf", wenn er in der Raumeinheit die Höchstzahl der Dampfteilchen enthält, die sich bei der herrschenden Temperatur als solche in ihm halten können. Den Druck, den dieser gesättigte Dampf auf seine Umhüllung ausübt, bezeichnet man als „Sättigungsdruck". Dieser von den Dampfteilen ausgeübte Druck ist natürlich ebenso groß, wie der Druck, den man umgekehrt von außen auf den Dampf ausüben muß, um seine Verflüssigung herbeizuführen. Man bezeichnet denselben als „Kondensationsdruck", er ist also dem Sättigungsdruck der betreffenden Temperatur gleich.

Ebenso wie jeder Temperatur ein bestimmter Sättigungsdruck zugehört, entspricht jedem Druck eine bestimmte Temperatur, bei der die in der Volumeneinheit enthaltene Dampfmenge gerade genügt, den Raum mit Dampf zu sättigen. Für den gewählten Druck ist diese Temperatur die sogenannte „Sättigungstemperatur", so daß also Sättigungsdruck p_s und Sättigungstemperatur t_s in einer bestimmten, durch die physikalischen Eigenschaften des betreffenden Dampfes bedingten Abhängigkeit voneinander stehen. — Außer durch Druck und Temperatur wird der gesättigte Dampf, wie alle anderen Körper, noch charakterisiert durch seine Dichte, also die Masse der Volumeneinheit, oder auch durch sein spezifisches Volumen, also das Volumen der Masseneinheit.

Solange der Dampf bei der oben betrachteten Kompression den Größtwert seiner Dichte, also die Sättigung, noch nicht erreicht hat, bezeichnet man ihn als „ungesättigten" oder auch aus unten angegebenen Gründen als „überhitzten" Dampf, „Heißdampf".

Man hat sich vielfach bemüht, die Beziehung zwischen p_s und t_s durch eine allgemein gültige Formel darzustellen. Aus den in Vorschlag gebrachten Gleichungen seien nur 2 hervorgehoben, die vielfach Verwendung gefunden haben. Die Formel von Biot enthält 5 Konstante und lautet:

$$\log p_s = a + b\alpha^{t_s} + c\beta^{t_s}.$$

Als Rankine'sche Formel wird bezeichnet:

$$\log p_s = k - m \log T_s - \frac{n}{T_s},$$

in welcher Gleichung k, m und n Konstante sind.

Stellt man die Beziehung zwischen p_s und t_s graphisch in einem Koordinatensystem dar, in welchem die Temperaturen als Abszissen, die Drucke als Ordinaten eingezeichnet sind, so erhält man eine anfangs weniger steil, dann steiler ansteigende „Sättigungslinie". Geht man von einem Punkte derselben horizontal, d. h. also bei konstant gehaltenem Drucke nach rechts, oder vertikal, also bei konstant gehaltener Temperatur nach unten, so gelangt man zu Punkten, bei denen der Dampf bei einer höheren Temperatur denselben Druck ausübt, wie im Sättigungszustand bei einer niedrigeren Temperatur. Der Druck ist also kleiner als der dieser Temperatur entsprechende Sättigungsdruck und daher auch die Dichte in diesen Zuständen kleiner als bei gleicher Temperatur im Sättigungszustande. Somit werden die ungesättigten Dämpfe durch das rechts von der Sättigungslinie liegende Gebiet des Diagramms dargestellt, und man bezeichnet, wie schon oben erwähnt, die ungesättigten Dämpfe auch als überhitzte, eben weil in ihnen die Temperatur höher liegt als diejenige, die dem herrschenden Dampfdruck als Sättigungstemperatur entspricht. Dampf, der sich mit der Flüssigkeit, aus der er sich gebildet hat, in Berührung und im Gleichgewicht befindet, ist stets gesättigt; man verwandelt ihn in überhitzten Dampf, wenn man ihn nach Trennung von der Flüssigkeit bei konstantem Druck erwärmt, oder wenn man bei konstanter Temperatur seinen Druck erniedrigt, also sein Volumen vergrößert.

Die nebenstehende Figur 1 zeigt die Sättigungslinie für Wasserdampf. Die von ihr in das Überhitzungsgebiet abzweigenden Linien sind die sogenannten Isochoren (ἴσος = gleich; χῶρος = Raum), welche die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur für den Fall darstellen, daß der von der Masseneinheit des Wasserdampfes eingenommene Raum konstant gehalten wird. Dieser Raum ist für die eingezeichneten 32 Versuche verschieden, sein Wert ist für einige derselben in der Tabelle links eingetragen. Man erkennt, daß die Isochoren bis zum Sättigungspunkte hin innerhalb der Versuchsgenauigkeit vollkommen geradlinig verlaufen, und daß ihre Neigung mit abnehmenden spezifischen Volumen, also zunehmender Dichte, wächst. Es ist die unterste Isochore nach dem Punkte —255,5°, die oberste, der größten Dichte entsprechende nach —168° der horizontalen Temperaturachse gerichtet.

Würde man in das gleiche Diagramm die Isochoren für ein ideales Gas einzeichnen, welches also die Gleichung $pv = RT$ befolgt, so würden dieselben auch geradlinig sein, aber sämtlich gegen den Punkt -273^0 der Abszissenachse konvergieren. Die Neigung der Isochoren wächst also beim Wasserdampf mit zunehmender Dichte stärker als bei

Außer mit abnehmender Dichte nähert sich das Verhalten der Dämpfe dem der Gase auch mit zunehmender Überhitzungstemperatur. Man erkennt dies am einfachsten, wenn man nach Amagat im pv-p-Diagramm die Linien gleicher Temperatur, also die Isothermen, einzeichnet, welche bei den Gasen horizontale Gerade sind.

Zahlentafel
der spezifischen Volumina *v*.

Versuch	*v* cbm/kg	Versuch	*v* cbm/kg
1	1,598	20	0,4566
5	1,122	25	0,3258
10	0,8328	30	0,2188
15	0,6143	32	0,1817

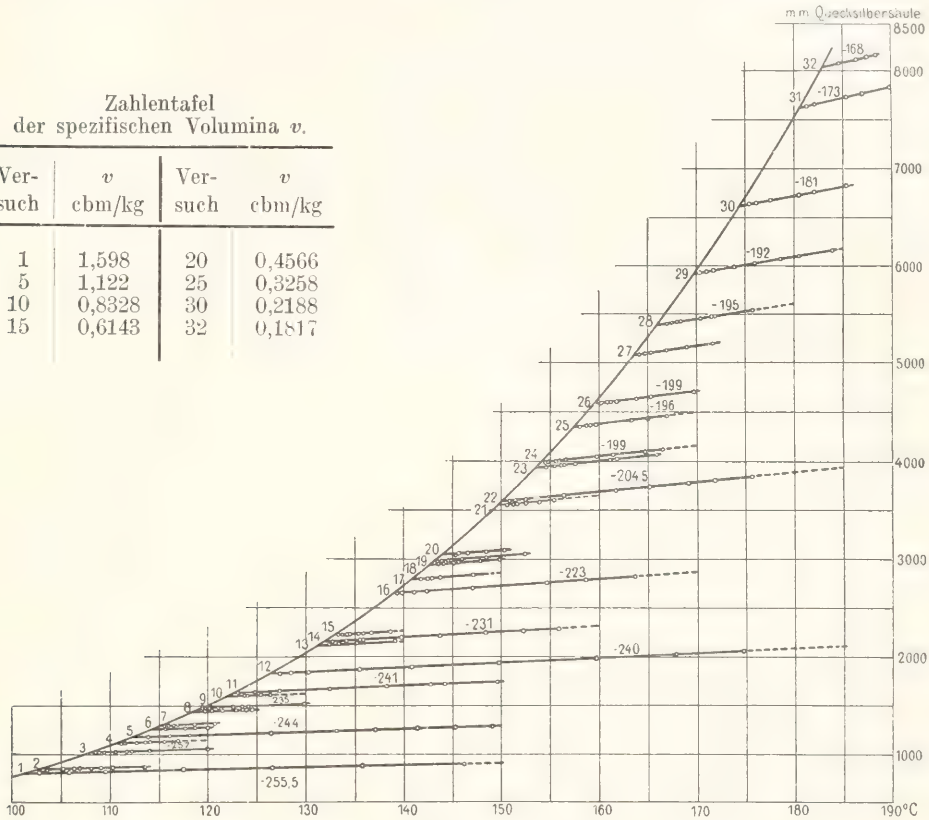


Fig. 1.

einem Gase, d. h. der Druck sinkt bei ihm mit abnehmender Temperatur rascher als bei den Gasen und zwar desto schneller, je größer die Dichte ist.

Die Abweichung zwischen Dampf und Gas nimmt somit bei Wasser und ebenso bei den Dämpfen anderer Flüssigkeiten mit abnehmender Dichte mehr und mehr ab. Daß die Isochoren auch bei den Dämpfen Gerade sind ebenso wie bei den Gasen, daß also bei konstant gehaltenem Volumen die Zunahme des Druckes der Zunahme der Temperatur proportional ist, erklärt sich daraus, daß das in der Volumeneinheit enthaltene Dampfgewicht, absolut genommen, nicht groß ist, und im gewählten Beispiele selbst im Höchstfalle nicht größer war als etwa das 4fache des Gewichtes von Luft bei 1 Atmosphäre und 0^0 C.

Wir gelangen somit zu der Anschauung, daß Dämpfe nichts anderes sind als Gase in der Nähe ihres Sättigungspunktes, oder umgekehrt Gase nichts anderes als hoch überhitzte Dämpfe.

Sowohl aus physikalisch-wissenschaftlichen als auch aus technisch-praktischen Gründen hat man sich bemüht, ebenso wie für die Gase, so auch für die Dämpfe die Zustandsgleichung aufzufinden, also die Gleichung, durch welche die für sie charakteristischen Größen: p, v und T miteinander verknüpft sind. Es ist jedoch noch nicht gelungen, eine Gleichung aufzustellen, die in gleicher Weise das Verhalten sämtlicher Dämpfe zum Ausdruck bringt.

Diese Tatsache läßt sich mit Hilfe der Vorstellungen der kinetischen Gastheorie an-

schaulich machen. Die Einfachheit und Allgemeingültigkeit der Zustandsgleichung der Gase von der Form $pv=RT$ fußt auf den beiden vereinfachenden Voraussetzungen, daß die Gasmoleküle selbst einen verschwindend kleinen Raum einnehmen im Verhältnis zu dem vom Gas erfüllten Raume, und daß ferner die Gasmoleküle keine gegenseitigen Kräfte aufeinander ausüben. Beide Näherungsannahmen verlieren ihre Giltigkeit bei niedrigen Temperaturen und großen Werten der Dichte; im besonderen kommen ferner bei Annäherung an die Sättigung die zwischen den Molekülen wirksamen Anziehungskräfte mehr und mehr zur Geltung. In welchem Grade sich zahlenmäßig die Abweichungen vom idealen Gaszustande geltend machen, hängt von der besonderen Beschaffenheit des Dampfes ab.

Greifen wir den Wasserdampf als den in der Natur am meisten verbreiteten und für die Technik am wichtigsten Dampf als Beispiel heraus, so ist für denselben eine größere Anzahl von Zustandsgleichungen von den verschiedenen Forschern aufgestellt worden. Wir wählen aus denselben die von Callendar aufgestellte aus, in welcher R. Mollier die auftretenden Konstanten etwas geändert hat, und welche sich mit den Ergebnissen der direkten Beobachtung in guter Übereinstimmung befindet. Dieselbe lautet:

$$v-v'=\frac{RT}{p}-C\left(\frac{273}{T}\right)^n$$

worin $R=47$; $C=0{,}075$; $n=10/3$, v das Volumen von 1 kg in cbm, $v'=0{,}001$ das spezifische Volumen des flüssigen Wassers in m^3/kg, p den Druck in at (kg/qcm) und endlich T die absolute Temperatur $(t+273)$ bedeutet.

Der Vergleich der Formel mit der einfachen Gasgleichung $v=\frac{RT}{p}$ läßt erkennen, daß auf der rechten Seite ein von der Temperatur abhängiges Korrektionsglied, links die Größe v' hinzugefügt ist, welche letztere bei sehr vielen praktischen Rechnungen übrigens gegenüber dem wesentlich größeren v vernachlässigt werden kann.

Die Zustandsgleichung hat nun nicht nur das praktische Interesse, daß man mit ihrer Hilfe aus zweien der drei Zustandsgrößen: p, v, T die dritte berechnen kann; sie hat außerdem noch einen hohen theoretischen Wert.

Die Berichtigungsgröße, welche der Gasgleichung zuzufügen ist, um die Zustandsgleichung des betreffenden Dampfes, also z. B. des Wasserdampfes, zu erhalten, gestattet nämlich einen Schluß auf die Wirkungsweise der zwischen den Dampfmolekülen tätigen Kräfte. Der Zahlenwert der Korrektionsgröße charakterisiert die Stärke dieser Kräfte, ihre Abhängigkeit von den einzelnen Zustandsgrößen die gesetzmäßige Abhängigkeit der Kräfte von den einzelnen Zustandsvariablen.

Andererseits besteht aber ein Zusammenhang zwischen diesen Molekularkräften und einer großen Zahl der physikalischen Dampfkonstanten, so vor allem z. B. der thermischen.

Es ergibt sich daher von vornherein die Möglichkeit aus der Zustandsgleichung eines Dampfes, und im besonderen aus der Abweichung derselben von der einfachen Gasgleichung einen Rückschluß auf die Veränderlichkeit seiner thermischen Größen zu ziehen. Denn in gleicher Weise, wie die Wirkung der Molekularkräfte in der Form der Zustandsgleichung zum Ausdruck kommt, muß sie auch auf den Wert der thermischen Größen von Einfluß sein (über die experimentelle Bestimmung der thermischen Größen und deren Zahlenwerte vgl. den Artikel „Kalorimetrie").

Aus den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie folgt z. B. die von Clapeyron und Clausius aufgestellte Gleichung:

$$r = AT_s\frac{dp_s}{dt_s}(v-v')$$

in welcher r die Verdampfungswärme, dp_s die durch eine Steigerung der Sättigungstemperatur um dt_s hervorgerufene Aenderung des Sättigungsdruckes, v und v' die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes und des flüssigen Wassers bei der Temperatur T_s und dem Drucke p_s, sowie endlich A den Zahlenfaktor $\frac{1}{427}$ bedeuten. Es ist somit r aus v bestimmbar und ebenso umgekehrt. Diese thermodynamische Beziehung hat sich in vollem Umfange durch das Experiment bestätigt gezeigt.

Aus der Thermodynamik folgen ferner für die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p und für diejenige bei konstantem Volumen c_v unter anderem die Beziehungen:

$$c_p-c_v= AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v\cdot\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

$$\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T= -AT\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p.$$

Hierin sind die auf den rechten Seiten der Gleichungen stehenden Differentialquotienten aus der Zustandsgleichung berechenbar, sie haben die Bedeutung: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v=$ Spannungskoeffizient bei konstantem Volumen, $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p=$ thermischer Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck, $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p=$ Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Tempe-

ratur, während endlich $\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T$ den Quotienten darstellt aus der Aenderung von c_p zu der sie hervorrufenden Aenderung des Druckes um dp, wenn gleichzeitig die Temperatur T dabei konstant gehalten wird.

Wenden wir letztere Gleichung beispielsweise wiederum auf Wasserdampf an, so folgt unter Benutzung der Callendarschen Zustandsgleichung in voller Uebereinstimmung mit der Erfahrung, daß c_p in Sättigungsnähe mit der Temperatur (bei konstantem Druck) abnimmt, dagegen mit dem Druck (bei konstanter Temperatur) zunimmt. — Die gleiche Gesetzmäßigkeit ist sowohl theoretisch als auch experimentell für Luft festgestellt worden.

Man kann somit mit Hilfe der Zustandsgleichung die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von den Zustandsvariablen berechnen, kann aber auch umgekehrt auf Grund der Werte von c_p und deren Abhängigkeit von p und T eine Zustandsgleichung der Dämpfe aufstellen. Es ergibt sich also eine Möglichkeit, die Zustandsgleichung auf eine Weise zu bestimmen, die vollkommen unabhängig ist von der direkten Methode, bei der die einander zugehörigen Werte von p, v und T festgelegt werden. Eine zweite Möglichkeit bietet die Beobachtung des sogenannten Thomson-Joule-Effektes, d. h. der Abkühlung, die komprimierte Gase und Dämpfe bei der Expansion ohne äußere Arbeitsleistung zeigen. (Vgl. „kritische Erscheinungen" im Artikel „Aggregatzustände".) Auch diese Abkühlung läßt sich thermodynamisch mit Hilfe der Zustandsgleichung berechnen.

2. Verdunsten, Verdampfungsgeschwindigkeit, Nebelbildung, Taupunkt. Im vorhergehenden sind die Eigenschaften der gesättigten und ungesättigten Dämpfe mehr unter dem Gesichtspunkte besprochen, daß sich aus dem Dampfe durch Kondensation die Flüssigkeit bildet. Wir gehen nunmehr auf den umgekehrten Vorgang, die Entwickelung des Dampfes aus der Flüssigkeit, näher ein. Bei der Überführung eines Körpers aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand können wir zwei Arten derselben unterscheiden: 1. das Verdunsten, 2. das Sieden. Diese beiden Arten der Verdampfung weisen in mehrfacher Hinsicht Verschiedenheiten voneinander auf.

Das Verdunsten findet nämlich bei jeder Temperatur statt, ist unabhängig von dem herrschenden Luftdrucke und wesentlich bedingt durch den Partialdruck des Dampfes über der Oberfläche der verdunstenden Flüssigkeit (s. unten). Das Sieden hingegen erfolgt nur bei einer durch den äußeren Druck bestimmten Temperatur. Die Erklärung dieses Unterschiedes liegt darin, daß das Verdunsten sich nur an der Oberfläche, die Dampfbildung beim Sieden dagegen im Inneren der Flüssigkeit abspielt.

Gemäß der Auffassung der kinetischen Gastheorie sprechen wir auch den Molekülen einer Flüssigkeit eine gewisse Energie hin- und hergehender Bewegung zu. Bei den Molekülen, die sich in der Nähe der an die Luft oder ein anderes Gas grenzenden freien Oberfläche befinden, tritt nun der Fall ein, daß zuweilen einige derselben mit zufällig so großer Geschwindigkeit gegen die Flüssigkeitsoberfläche stoßen, daß sie von den dieselbe bildenden Teilchen in ihrer Bewegung nicht festgehalten werden und daher die Oberfläche durchstoßend als Dampfteilchen in den darüber befindlichen Raum übertreten. Denken wir uns den Raum über der Flüssigkeitsoberfläche durch eine Umhüllung, etwa eine Glasglocke, abgeschlossen und durch eine Pumpe von der ursprünglich in ihm enthaltenen Luft befreit, so wird sich infolge der oberflächlichen Verdunstung der Raum mehr und mehr mit Dampfteilchen füllen. Gleichzeitig steigt der Druck, den der gebildete Dampf auf die Umhüllung ausübt und erreicht schließlich einen Höchstwert, wenn der Raum mit Dampf gesättigt ist.

Alsdann haben wir einen Gleichgewichtszustand, bei dem bei konstant gehaltener Temperatur keine Aenderung in dem Mengenverhältnis des flüssigen und des dampfförmigen Teiles mehr eintritt. Diesen Gleichgewichtszustand haben wir nach der kinetischen Theorie nicht als einen statischen, sondern als einen dynamischen aufzufassen; es tritt nämlich kein völliges Aufhören der Verdunstung ein, so daß ein bestimmter Teil der Moleküle immer dampfförmig, ein anderer immer flüssig bliebe. Vielmehr dauert die Verdunstung fort, sie wird aber dadurch kompensiert, daß auch umgekehrt die gebildeten Dampfteilchen bei ihrer Bewegung auf die Flüssigkeitsoberfläche auftreffen und unter Umständen beim Aufprall von den Flüssigkeitsteilchen festgehalten und dadurch wieder in den flüssigen Zustand übergeführt werden. Der obige Gleichgewichtszustand würde also dadurch charakterisiert sein, daß sich bei der herrschenden Temperatur im Sättigungszustande eine solche Anzahl von Dampfteilchen in der Volumeneinheit befindet, daß durch die freie Oberfläche in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle aus der Flüssigkeit in den Dampfraum übertreten als umgekehrt aus dem Dampfraum dadurch ausscheiden, daß sie bei der Berührung mit der Flüssigkeit wieder verflüssigt werden. Dieser Gleichgewichtszustand wird gestört durch Aenderung der Temperatur; bei Steigerung derselben tritt erneute Verdunstung ein, bei Verminderung findet vermehrte Kondensation statt. — Man spricht auch von dem

„Dampfdruck der Flüssigkeit“ und versteht darunter ihr Verdampfungsbestreben; dasselbe ist demnach gleich dem Dampfdruck des auf ihr lastenden gesättigten Dampfes und wird durch diesen gemessen.

Ist der abgeschlossene Raum über der Flüssigkeit nicht luftleer gemacht, so ist nach dem Gesetz von Dalton der in ihm herrschende Druck gleich der Summe der „Partialdrucke“ der Luft und des Dampfes, d. h. der Drucke, die die Luft- und Dampfteilchen je für sich ausüben würden, wenn ihnen allein der ganze Raum zur Verfügung stände. Für den Beginn der Verdunstung und deren Aufhören ist jedoch nicht der Gesamtdruck maßgebend, sondern allein der Partialdruck des Dampfes.

Nur die Geschwindigkeit der Verdampfung wird beeinflußt durch die Anwesenheit der Luft oder irgendeines anderen Gases. Die Geschwindigkeit ist in erster Annäherung der Differenz zwischen dem der Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit entsprechenden Sättigungsdruck und dem in unmittelbarer Nähe der Flüssigkeitsoberfläche vorhandenen Partialdruck proportional; letzterer hängt aber während der Verdunstung davon ab, wie schnell die aus der Flüssigkeit gebildeten Dampfteilchen in den darüber befindlichen Raum hinein diffundieren können. Die Diffusionsgeschwindigkeit und daher auch die Verdampfungsgeschwindigkeit ist somit am größten, wenn die Verdunstung in den luftleeren Raum erfolgt; sie ist bei Anwesenheit eines indifferenten Gases geringer und sowohl von der Natur desselben, als auch von seinem Partialdruck abhängig.

Hieraus ergeben sich unmittelbar die Mittel, durch welche die Verdunstung beschleunigt werden kann. Dieselbe wird z. B. unterstützt durch Temperatursteigerung der Flüssigkeit, weil hierdurch der Dampfdruck derselben zunimmt, oder auch dadurch, daß man den gebildeten Dampf beseitigt, also den Partialdruck desselben in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche nicht zu nennenswertem Betrage anwachsen läßt. Das bekannte schnelle Trocknen angefeuchteter Tücher bei gleichzeitiger Wirkung intensiver Sonnenstrahlung und heftigen Windes erklärt sich daraus, daß durch die Einstrahlung die Temperatur der verdunstenden Flüssigkeit erhöht, durch den Wind der Dampfdruck über ihrer Oberfläche dauernd auf niedrigem Wert gehalten wird.

Auf die gleiche Weise erklärt sich die Wirkung chemischer Trocknungsmittel, wie etwa des Chlorcalcium oder der konzentrierten Schwefelsäure. Bringt man eines derselben gleichzeitig mit einer mit Wasser gefüllten Schale unter eine luftdicht schließende Glasglocke, so zieht der betreffende Körper aus dem durch Verdunstung entstandenen Wasserdampfe Wasser an, und es bildet sich eine Lösung. Der Dampfdruck des Wassers in dieser Lösung ist nun kleiner (s. unten) als derjenige des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur. Es besteht somit ein Dampfdruckgefälle zwischen dem reinen Wasser und der Lösung, infolgedessen sich Wasserdampf an der Oberfläche der Lösung kondensiert und dafür neuer Dampf aus dem reinen Wasser nachgeliefert wird. Somit kann Ruhezustand erst eintreten, nachdem der ganze Wasservorrat in die Lösung hinüberdestilliert ist.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Dichte des gesättigten Dampfes von der Temperatur in der Weise abhängig, daß sie mit der Temperatur zunimmt. Umgekehrt muß sich also bei Temperaturabnahme ein Teil des Dampfes, der sich dann als solcher nicht mehr halten kann, als Flüssigkeit ausscheiden. Beim Wasserdampf tritt daher die bekannte Nebelbildung ein; die Bezeichnung „Nebel“ ist dann auch auf Kondensationserscheinungen anderer Dämpfe als des Wassers übertragen worden.

Es sei zunächst betont, daß sich bei der Abscheidung des Nebels Tröpfchen und nicht Bläschen bilden. — Vielfach ist nun zu beobachten, daß die Nebelbildung, also die Abscheidung der Flüssigkeit aus dem Dampfe, nicht sofort bei der Temperaturerniedrigung eintritt. Der Dampf enthält somit zeitweilig in der Volumeneinheit mehr Dampf als er gemäß der Dichte des gesättigten Dampfes bei der niedrigeren Temperatur enthalten könnte. Er ist, wie man sagt, „übersättigt“. Dieser Zustand der Uebersättigung kann verhindert oder wenigstens vermindert werden, wenn man fein verteilte, feste Teilchen, z. B. Staub, in den Dampfraum einführt. Die Staubteilchen bilden dann Kondensationskerne (lateinisch: nuclei), an denen die Bildung flüssiger Tropfen leichter stattfindet; sie werden dabei von Tropfen umhüllt und fallen mit der Zeit durch ihr Gewicht zu Boden.

Die Erklärung dieses Vorgangs ist folgende: der Dampfdruck eines Flüssigkeitstropfens hängt von der Tropfengröße ab und ist desto größer je kleiner der Tropfen, je kleiner also der Radius seiner konvexen Oberfläche ist. Befinden sich somit in einem Raume Tropfen verschiedener Größe, so wachsen die großen Tropfen auf Kosten der kleinen an und die kleinen verschwinden nach und nach. — Da nun bei der Abkühlung eines staubfreien Dampfes die gebildeten Tröpfchen von unsichtbarer Kleinheit im Mittel alle die gleiche Größe und daher an ihrer Oberfläche auch den gleichen Dampfdruck haben, so kann ein Ausscheiden derselben in sichtbar flüssiger Form nur dadurch eintreten, daß sie an die innere Oberfläche der den Dampf einschließenden Umhüllung hinüber destillieren, wo sie

Flüssigkeitsschichten wesentlich kleinerer Krümmung und kleineren Dampfdrucks bilden können. Dieser Vorgang bedarf einer gewissen Zeit, während deren also die Uebersättigung anhält. Bei Anwesenheit von Staubteilchen dagegen finden die unsichtbar kleinen Tropfen bereits in ihrer Nähe feste Oberflächenelemente von geringer Krümmung, an denen sie sich unter Verminderung ihres Dampfdruckes zu größeren Flüssigkeitstropfen vereinigen und so zu sichtbarer Abscheidung gelangen.

Die häufige Bildung dichter Nebel über großen Städten, wie z. B. über London, erklärt sich aus der Kondensation des Wasserdampfes an den hier in der Atmosphäre vorhandenen reichlichen Staub- und Rauchmassen.

In gleicher Weise wie Staubmassen wirken als Kerne für die Kondensation übersättigter Dämpfe auch elektrisch geladene Teilchen (Gasionen), die durch elektrische Entladungen, Röntgen- oder Becquerel-Strahlen erzeugt werden. Durch Elektrisierung von Tröpfchen wird deren Dampfdruck verkleinert und hierdurch die Kondensation im übersättigten Dampfe erleichtert.

Unsere Erdatmosphäre enthält infolge der Verdunstung der Flüsse und Seen stets eine gewisse Wasserdampfmenge; sie ist jedoch im allgemeinen mit Wasserdampf nicht vollkommen gesättigt. Die Sättigung und etwaige Abscheidung flüssigen Wassers in Form von Wolken oder Regen tritt jedoch ein, sobald die Luft durch Aufsteigen in höhere Schichten abgekühlt wird.

Ein verhältnismäßig hoher Feuchtigkeitsgehalt der Luft kann bei hoher Temperatur derselben, also z. B. im Sommer, schon subjektiv durch das menschliche Gefühl empfunden und geschätzt werden. Es wird nämlich die im menschlichen Körper erzeugte Wärme zu nicht geringem Betrage durch Wasserverdunstung an der Hautoberfläche abgeführt. Falls nun der Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft ein großer ist, so ist die Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers an der Haut nur gering, und es treten daher Wärmestauungen im menschlichen Körper auf, die von ihm als Folge einer unerträglichen Schwüle empfunden werden.

Den jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt der Luft kann man objektiv durch Bestimmung des sogenannten „Taupunktes" feststellen. Man kühlt zu diesem Zwecke die Luft so weit ab, bis die in ihr vorhandene Wasserdampfmenge gerade genügt, um die Luft mit Wasserdampf zu sättigen. Bei der geringsten Unterschreitung dieser Temperatur scheidet sich der Dampf auf festen, in die Luft eingebrachten Körpern als Tau ab. Die bei dieser Temperatur (bestimmt z. B. mit Hilfe eines Taupunkts-Hygrometers) in der Volumeneinheit vorhandene Sättigungsmenge in g/m³ kann aus Tabellen entnommen werden, ebenso wie diejenige, welche bei der ursprünglichen Lufttemperatur erforderlich wäre, um die Luft zu sättigen. Die in der Volumeneinheit wirklich vorhandene Dampfmenge bezeichnet man als „absolute Feuchtigkeit", ihr Verhältnis zu der in ihr bei der herrschenden Lufttemperatur im Höchstfall möglichen Dampfmenge als „relative Feuchtigkeit" der Luft. Letztere wird als echter Bruch oder in Prozenten angegeben. Ihr Wert ist in der Meteorologie von Wichtigkeit für die Vorhersage von Niederschlägen (vgl. den Artikel „Feuchtigkeit").

3. Sieden, Verdampfungswärme, Siedetemperatur, Siedeverzug, Kälteerzeugung, Leidenfrost'sche Erscheinung. Steigert man die Temperatur einer Flüssigkeit, so wächst deren Dampfdruck und nach dem obigen daher auch die Verdunstungsgeschwindigkeit an ihrer Oberfläche. Sobald der Dampfdruck ebenso groß geworden ist, wie der auf der Flüssigkeit lastende äußere Druck, so bilden sich im Innern der Flüssigkeit Dampfblasen, die in die Höhe steigen und an der Oberfläche zerplatzen; die Flüssigkeit beginnt zu „sieden". Bei weiterer Wärmezufuhr findet keine Temperatursteigerung mehr statt, vielmehr wird die gesamte Wärme zur Umwandlung des flüssigen Zustandes in den dampfförmigen benutzt. Die Temperatur, bei der das Sieden stattfindet, bezeichnet man als „Siedetemperatur".

Da sich die Dampfbildung aus einer siedenden Flüssigkeit nur vollziehen kann, wenn der Dampfdruck derselben dem äußeren Drucke gleich ist, so ist die Siedetemperatur vom äußeren Drucke abhängig. Man bezeichnet als normale Siedetemperatur diejenige, welche bei einem Barometerstand von 760 mm Quecksilber von 0° C im Meeresniveau und unter 45° geographischer Breite beobachtet wird. Dieselbe wird bei Wasser bekanntlich durch Definition gleich 100° gesetzt.

Beim Sieden der Flüssigkeiten in offenen Gefäßen kann die Siedetemperatur von der normalen nie wesentlich abweichen. Will man eine höhere Erwärmung der Flüssigkeit aus irgendwelchen Gründen (z. B. bei Herstellung von Extraktivstoffen) erzielen, so muß das Sieden in einem geschlossenen Gefäß stattfinden, wo dann der gebildete Dampf eine künstliche Atmosphäre bildet. Der zulässige Höchstwert ihres Druckes ist allein durch die Festigkeitsgrenzen des Gefäßes bedingt und die Siedetemperatur kann daher durch passende Wahl dieser Grenzen beliebig gesteigert werden. Ebenso muß die Erwärmung in geschlossenen Kesseln stattfinden, wenn man einen gesättigten Dampf

von höherer Spannung als von 1 Atmosphäre erhalten will. Denn beim Sieden in einem offenen Gefäß würde der gewonnene Dampf nur den Druck von 1 Atmosphäre erreichen.

Mit der Verdampfung ist eine bedeutende Volumenzunahme verbunden, indem beispielsweise Wasser, wenn es bei 100° siedet, als Dampf ein 1674 mal größeres Volumen einnimmt wie als Flüssigkeit. Diesen vergrößerten Raum muß sich der Dampf entgegen der Wirkung des äußeren Druckes schaffen, und es ist also mit dem Sieden eine Leistung äußerer Arbeit verbunden. Man bezeichnet die zum Verdampfen der Masseneinheit (1 g oder 1 kg) erforderliche Wärme (gemessen in Gramm-Kalorien oder technischen Wärmeeinheiten (W.E.) = Kilogramm-Kalorien) als „Verdampfungswärme“ und unterscheidet in derselben zwei Teile, die innere und die äußere Verdampfungswärme. Letztere ist das Aequivalent der Arbeit, welche zum Zurückdrängen des äußeren Druckes verbraucht wird und berechnet sich als Produkt aus dem Druck und der Volumenzunahme, welche mit der Verdampfung verbunden ist. Die erstere ist die Differenz der gesamten und der äußeren Verdampfungswärme; sie ist ein Maß für die Energie, die erforderlich ist, um den Molekularverband der Flüssigkeitsteilchen soweit zu lockern, daß der Uebergang in den Dampfzustand eintritt. Für Wasser, welches bei 100° siedet, beträgt z. B. die gesamte Verdampfungswärme 538,7 W.E., die äußere 40,7 W.E., also die innere 498,0 W. E. je für 1 kg. Letztere nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die Verdampfungswärme beträgt bei Atmosphärendruck ferner z. B. für Aethylalkohol 202, Aethyläther 90, flüssigen Sauerstoff 50,9, flüssigen Stickstoff 47,7 W. E.

Der Vorgang des Siedens wird durch gewisse äußere Umstände nicht unwesentlich beeinflußt. Zunächst ist hervorzuheben, daß die obige Aussage, daß im Siedepunkt der Dampfdruck der Flüssigkeit dem äußeren Drucke gleich ist, nicht streng zutrifft. Der erstere muß nämlich den letzteren um einen gewissen Betrag übersteigen, da sich ja die Dampfblasen im Inneren der Flüssigkeit bilden, wo der auf ihnen lastende und von ihnen bei ihrer Ausbildung zu überwindende Druck gleich ist dem äußeren Druck, vermehrt um das Gewicht der über ihnen befindlichen Flüssigkeitsschicht.

Schon aus diesem Grunde ist also die Temperatur der siedenden Flüssigkeit stets etwas höher als diejenige, die dem herrschenden äußeren Druck als Sättigungstemperatur entspricht. Außerdem können aber bei der Dampfbildung ähnliche Verzugserscheinungen eintreten, wie sie für den umgekehrten Vorgang, nämlich die Kondensation, bei der Nebelbildung schon besprochen worden sind. Dieselben können ganz wesentliche Temperatursteigerungen zur Folge haben, und man hat z. B. bei Wasser beobachtet, daß es unter Umständen beim Druck von 1 Atmosphäre statt bei 100° erst bei 120° und darüber zum Sieden kommt.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Anwesenheit von Luft oder irgendeinem Gase in der Flüssigkeit die Dampfbildung erleichtert. Solche Gasblasen stellen gewissermaßen im Innern der Flüssigkeit vorhandene freie, also nicht an feste Körper oder an andere Flüssigkeiten grenzende Oberflächen dar. Sie sind konkav gekrümmt und an ihnen ist der Dampfdruck der Flüssigkeit desto größer, je größer die Gasblasen sind. Jede derselben wirkt den sie einschließenden Flüssigkeitsteilchen gegenüber wie ein Hohlraum, den diese mit Dampf füllen und sättigen können. Die Gasblasen erweitern sich also zu Dampfblasen und steigen als solche empor. Treibt man durch lang anhaltendes Kochen diese Gasblasen aus, so beseitigt man aus dem Inneren der Flüssigkeit die Bildungsstätten für den Dampf, der sich nunmehr nur an der inneren Gefäßwand entwickelt. Da hierbei die Kräfte der Adhäsion zu überwinden sind, so muß die Temperatur unter Umständen beträchtlich über die dem äußeren Druck entsprechende Siedetemperatur gesteigert, also die Flüssigkeit stark „überhitzt“ werden, bis der molekulare Verband der Flüssigkeitsteilchen untereinander und ihre Anziehungskraft gegen die Gefäßwand soweit überwunden werden, daß eine Dampfbildung eintritt. Die erreichbare Ueberhitzung ist daher z. B. für Wasser größer in Glas- als in Metallgefäßen.

Zur Erzielung eines ruhigen Siedens wirft man daher Glasperlen, Sand oder Platinstückchen in das Siedegefäß, weil hierdurch Gas- oder Luftblasen mit in die Flüssigkeit gelangen und die Ueberhitzung derselben verhindern.

Aus den angegebenen Gründen kann man eine unter konstantem äußerem Druck siedende Flüssigkeit nicht, wie man auf den ersten Blick meinen möchte, als einen Raum genau definierter Temperatur betrachten, welcher etwa zur Eichung von Thermometern verwandt werden könnte. Diese Inkonstanz der Temperatur trifft jedoch erfahrungsgemäß nur die siedende Flüssigkeit selbst, aber nicht den aus ihr entwickelten Dampf. Dieser besitzt, sofern er nicht aus der Flüssigkeit mitgerissene Tropfen enthält, wenn er also nicht „feucht“ ist, genau die Sättigungstemperatur, welche dem herrschenden Druck entspricht. Denn der aus der Flüssigkeit entweichende Dampf verläßt dabei den Wirkungsbereich der Heizung, kühlt sich also ab und erreicht infolge seiner verhältnismäßig kleinen spezifischen Wärme, auch wenn

er anfangs überhitzt wäre, alsbald die Sättigungstemperatur. Bei etwaiger weiterer Wärmeentziehung kondensiert er sich teilweise ohne Aenderung seiner Temperatur. Um also etwa ein Thermometer zum Zwecke der Eichung längere Zeit auf konstanter Temperatur zu halten, hat man sein Quecksilbergefäß nicht in die siedende Flüssigkeit, sondern in den aus ihr aufsteigenden Dampf zu hängen.

Aus der besprochenen Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck folgt, daß eine Flüssigkeit bei jeder Temperatur durch passende Wahl des Druckes zum Sieden gebracht werden kann. Je nach dem Zweck, den man mit dem Sieden verfolgt, wird man entweder die Temperatur oder den Druck passend wählen. Man kann dabei alle möglichen Fälle der Dampferzeugung in 2 Gruppen teilen, je nachdem die Siedetemperatur der Flüssigkeit über oder unter der Umgebungstemperatur liegt.

Da die Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf stets mit einem Verbrauch an Wärme, nämlich der oben erwähnten Verdampfungswärme, verbunden ist, so ist die Dampferzeugung in der ersten Gruppe, wo die siedende Flüssigkeit wärmer ist als die Umgebung, nur möglich durch eine besondere Heizanlage. Wir können in dieser Gruppe die beiden Fälle unterscheiden, wo der Dampf entweder zur Heizung oder zur Arbeitsleistung benutzt wird. In ersterem Falle hat der Abnehmer vor allem Interesse an der Temperatur des Dampfes, während auf die Kenntnis und Messung des gleichzeitig herrschenden Druckes kein Wert gelegt wird; im zweiten Falle dagegen ist vor allem der Druck des Dampfes das Maßgebende. — Diese Verwertung des Dampfes ist die bekannteste und seit lange bei den Dampfheizungen und den Dampfmaschinen benutzte.

Erst jüngeren Alters ist die Dampfentwickelung bei tieferen Temperaturen, welche der Kälteerzeugung dient. Sie ist in dieser zweiten Gruppe prinzipiell genau die gleiche, wie in der ersten, nur ist die beabsichtigte Wirkung eine andere, und da die Temperatur der Flüssigkeit niedriger ist als die der Umgebung, so bedarf es keiner besonderen Heizanlage, vielmehr wird die zur Verdampfung erforderliche Wärme der Umgebung entzogen.

Es wird also hier die Tatsache ausgenutzt, daß Wärme „von selbst" nur von dem wärmeren Körper zu dem kälteren übergeht, und daß alle Wärmeströmungen in dem Sinne erfolgen, daß vorhandene Temperaturdifferenzen sich auszugleichen streben.

Die Kälteerzeugung durch Verdampfung wird durch folgenden bekannten Vorlesungsversuch veranschaulicht. Schließt man eine kleine Wassermenge in einer Schale durch eine darüber befindliche Glasglocke luftdicht ab und pumpt den Raum in dieser mit einer Luftpumpe andauernd aus, so findet eine schnelle oberflächliche Verdampfung statt, da der Druck des unter der Glocke befindlichen Wasserdampfes äußerst klein gehalten wird. Die zur Verdunstung nötige Wärme wird in der Hauptsache dem Wasser selbst entzogen, welches sich infolgedessen abkühlt. Wenn nun hierdurch auch eine Wärmeaufnahme des Wassers aus der Umgebung eintritt, so kann die Verdunstung, die unter Umständen auch in ein Sieden übergehen kann, doch so energisch sein, daß sich das Wasser dabei bis zum Gefrierpunkt abkühlt und zu Eis erstarrt.

Bei der technischen Anwendung des Prinzips der Kälteerzeugung durch Verdampfung wird durch geeignete Wahl der Leistungsfähigkeit der Pumpe und unter Berücksichtigung der Wärmeübergangsverhältnisse aus der Umgebung dafür gesorgt, daß die betreffende Flüssigkeit im Sieden erhalten wird, daß also der auf ihr lastende Druck gerade gleich demjenigen ist, der als Sättigungsdruck der Flüssigkeitstemperatur entspricht. Ferner sind als Flüssigkeiten solche zu wählen, die bei Zimmertemperatur und dem Druck von 1 Atmosphäre gasförmig sind, und deren Sättigungsdruck bei der angestrebten tiefen Temperatur eine praktisch brauchbare Größe besitzt. In die Technik eingeführt haben sich als derartige Kälteträger: Ammoniak, Kohlensäure und schweflige Säure.

Aus wirtschaftlichen Gründen empfiehlt es sich die aus der betreffenden Flüssigkeit durch die Pumpe abgesaugten Dämpfe zu sammeln, darauf wieder zu verflüssigen und von neuem unter Kälteerzeugung zum Verdampfen zu bringen. Es ergibt sich daraus also ein Kreislauf der Dämpfe. Nehmen wir als Kälteträger etwa Ammoniak an, so ist der Vorgang in einer mit demselben arbeitenden sogenannten Kompressionskältemaschine der folgende.

In einem ersten Behälter, dem „Verdampfer" befindet sich das flüssige Ammoniak, das unter einem solchen Druck siedet, daß die gewünschte tiefe Temperatur, etwa —10°, erhalten wird. Diese Temperatur dient zum Abkühlen einer Salslözung, die den Verdampfer umspült und in abgekühltem Zustande mittels einer Pumpe den Kühlräumen zugeführt wird. Durch die der Sole entzogene Wärme wird eine bestimmte Menge des Ammoniaks verdampft. Diese Dämpfe werden durch einen „Kompressor" abgesaugt, so daß ein konstanter Druck und daher auch die Temperatur von —10° im Verdampfer erhalten bleiben.

Die abgesaugten Dämpfe werden im Kompressor zusammengedrückt, wobei die hierzu aufgewandte Arbeit zugleich eine Erwärmung

der Dämpfe hervorruft. Mit dem erreichten höheren Druck treten sie in einen „Kondensator“, der von Kühlwasser umströmt ist. Der im Kondensator vorhandene Druck wird so eingestellt, daß die daselbst herrschende Temperatur gerade die dem Druck entsprechende Kondensationstemperatur darstellt, so daß also bei stetigem Nachliefern von Dampf durch den Kompressor in den Kondensator, hier die Verflüssigung eintritt. Das verflüssigte Gas gelangt nun durch das „Regulierventil“ in den Verdampfer, wobei sein Druck von dem im Kondensator herrschenden Wert auf den im Verdampfer befindlichen sinkt. Es verdampft hier wiederum unter Kälteerzeugung und beginnt seinen Kreislauf von neuem.

Von der Kompressionskältemaschine unterscheiden sich die Absorptionskältemaschinen im wesentlichen nur dadurch, daß die aus der siedenden Flüssigkeit entwickelten Dämpfe nicht durch die Wirkung einer Pumpe, sondern durch die Absorption durch eine Flüssigkeit beseitigt werden. Bei der Ammoniakabsorptionsmaschine geschieht dies in dem als „Absorber“ bezeichneten Teile der Kälteanlage. Von diesem wird die mit Ammoniakdampf gesättigte Lösung in den „Kocher“ geschafft, der meist durch eine von heißem Wasserdampf durchströmte Spirale geheizt wird und in dem die Lösung teilweise wieder von Ammoniak befreit wird. Der entwickelte Dampf wird in dem vom Kühlwasser umgebenen „Kondensator“ verflüssigt und geht durch ein Regulierventil zum „Verdampfer“. Hier siedet das flüssige Ammoniak unter Kälteerzeugung und die entwickelten Dämpfe werden wieder von der ungesättigten Lösung im Absorber absorbiert und dadurch beseitigt.

Die Tatsache, daß die Siedetemperatur vom Druck abhängig ist und mit Abnahme desselben sinkt, hat in neuester Zeit eine große wissenschaftliche Bedeutung erhalten bei der Verflüssigung schwer zu verflüssigender Gase. Ohne auf die hierzu erforderlichen Maßnahmen, welche an anderer Stelle besprochen werden (vgl. den Artikel „Aggregatzustände“), näher einzugehen, sei nochmals daran erinnert, daß hierzu die Abkühlung derselben unter ihre kritische Temperatur erforderlich ist. Dieselbe liegt nun z. B. für Wasserstoff bei —241°, für Helium bei —268°; diese Gase mußten daher zum Zwecke der Verflüssigung erst hinreichend abgekühlt werden. Dies war möglich mit Hilfe der Verdampfung anderer verflüssigter Gase unter vermindertem Druck. So siedet Stickstoff bei 1 Atmosphäre bei —195,5°, während man bei Druckverminderung auf 90 mm Quecksilber die Siedetemperatur bis —210,1° erniedrigen kann, Wasserstoff siedet normal bei —252,5°, unter dem Druck von 100 mm Hg bei —258,1°.

Wird in der üblichen Weise eine Flüssigkeit durch äußere Wärmezufuhr zum Verdampfen gebracht, so stellt sich zwischen der Gefäßwand und der Flüssigkeit die zur Wärmeübertragung unbedingt erforderliche Temperaturdifferenz ein, deren Größe noch davon abhängt, in welcher Weise die Wärme an die Flüssigkeit abgegeben werden kann. Unter Umständen nimmt die Gefäßwand eine hohe Temperatur an und kann sogar zum Glühen kommen. Man kann dies z. B. mit einer Platinschale erzielen, die mit Wasser teilweise gefüllt ist und von unten durch eine Gasflamme erwärmt wird. Hierbei stellt sich die überraschende Erscheinung ein, daß trotz des hellen Glühens der Schale das Wasser nur verhältnismäßig langsam verdampft. Es kommt in den sogenannten sphäroidalen Zustand, der zuerst von Leidenfrost genauer untersucht worden ist und auch vielfach nach ihm benannt wird. Das Wasser nimmt dabei bei geringer Menge die Form einer abgeplatteten Kugel, eines Sphäroides, an.

Die Erscheinung erklärt sich daraus, daß sich zwischen der Flüssigkeit und der heißen Unterlage eine dünne Schicht von hoch überhitztem Dampf bildet, welche durch ihren Dampfdruck die Flüssigkeit trägt und die Wärme in der Hauptsache nur durch Strahlung zu der Flüssigkeit übertreten läßt. Es kann sich daher ein Wassertropfen längere Zeit auf glühendem Platin halten. Erst wenn sich letzteres hinreichend abgekühlt hat, tritt eine Berührung des Wassers mit dem Blech und eine explosionsartige Verdampfung ein.

Der sphäroidale Zustand, oder vielmehr das Aufhören desselben, mag bei Explosionen von Dampfkesseln vielfach zur Wirkung kommen. Aus demselben erklärt sich auch die Erfahrung, daß man eine angefeuchtete Hand auf kurze Zeit in geschmolzenes Eisen tauchen kann.

4. Dampfdruck von festen Körpern, von Lösungen. Siedepunktserhöhung. Henrysches Gesetz. Ebenso wie an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten, so findet auch an derjenigen von festen Körpern eine Verdampfung statt. Schließt man einen solchen in einem allseitig begrenzten Raum ein, so bildet sich in diesem ein der herrschenden Temperatur entsprechender Dampfdruck aus, der für die festen Körper genau die gleiche Bedeutung hat, wie für die Flüssigkeiten, d. h. die Verdampfung (Sublimation) hört erst dann auf, wenn die im geschlossenen Raume befindlichen Dampfteilchen einen Dampfdruck ausüben, welcher dem Verdampfungsbestreben des festen Körpers das Gleichgewicht hält.

Dieser Dampfdruck ist zwar bei den meisten festen Körpern außerordentlich klein, hat aber bei einigen (z. B. Eis, Kampfer,

feste Kohlensäure) eine genau meßbare Größe. Der Dampfdruck steigt wie bei den Flüssigkeiten mit der Temperatur rasch an, und man erhält somit ebenso wie bei diesen eine Dampfdruckkurve, wenn man in ein Koordinatensystem die Temperaturen als Abszissen, die Drucke als Ordinaten einträgt.

Der Dampfdruck der festen Kohlensäure, die sich bei —56° C aus flüssiger Kohlensäure bildet, beträgt noch 5,11 Atmosphären und sinkt erst bei —78° auf 1 Atmosphäre. An der freien Luft liegende feste Kohlensäure hat also die Temperatur —78° und verdampft dabei, ohne vorher flüssig zu werden. Aus diesen Werten des Dampfdruckes und der zugehörigen Temperatur erklärt sich die bekannte Beobachtung, daß es unmöglich ist, aus einer Stahlflasche flüssige Kohlensäure bei einem Gegendruck von 1 Atmosphäre in flüssigem Zustande auszugießen. Denn sobald bei Oeffnung der Flasche der Druck auf 5,11 Atmosphären gesunken ist, wird die Kohlensäure bereits fest.

Zeichnet man in ein und dasselbe Koordinatensystem (Fig. 2) die Dampfdruckkurven

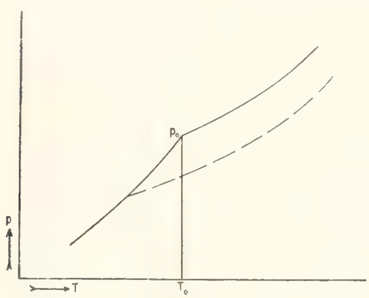


Fig. 2.

eines Körpers im flüssigen und festen Zustande ein, z. B. für Wasser sowohl diejenige des flüssigen Wassers als auch die des Eises, so schneiden sich dieselben in einem Punkte, entsprechend einem bestimmten Wertpaare von Druck und Temperatur (p_0,T_0). In diesem Zustande ist der Dampfdruck des flüssigen und des gefrorenen Wassers gleich groß (s. unten). In einem geschlossenen Raume, in dem bei T_0 ein Druck des Wasserdampfes gleich p_0 herrscht, würde also Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf im Gleichgewicht nebeneinander existieren können, ohne daß sich ihr anfängliches Gewichtsverhältnis ändert, ohne daß also ein Schmelzen, Verdampfen, Gefrieren oder Kondensieren stattfindet. Ganz allgemein können Dampf, Flüssigkeit und fester Körper nur bei dieser einen bestimmten Temperatur T_0 und diesem einen bestimmten Druck p_0 gleichzeitig nebeneinander bestehen. Es gibt nur einen solchen Zustand jedes Körpers und nur einen ihn in dem Koordinatensystem darstellenden Punkt, den man deshalb als dreifachen oder Tripelpunkt bezeichnet.

Die Temperatur $T_0 = 273 + t_0$ entspricht bei Wasser ungefähr der gewöhnlichen Schmelztemperatur, also 0° C, ist jedoch dieser nicht vollkommen gleich, wie sich folgendermaßen ergibt. Im Gefrierpunkt einer Flüssigkeit befinden sich der feste und flüssige Teil derselben im Gleichgewicht, d. h. bei Verhinderung jeglichen Wärmeaustausches mit der Umgebung ändert sich das Mengenverhältnis der beiden Teile nicht. Hieraus folgt, daß der Dampfdruck über ihnen, also z. B. über Eis und Wasser, der gleiche sein muß. Denn wäre der erstere größer oder kleiner als der zweite, so würde im ersten Falle bei konstanter Temperatur das Eis verdampfen, und der gebildete Dampf sich am Wasser wieder kondensieren, während im zweiten Falle die „isotherme Destillation" im entgegengesetzten Sinne erfolgen würde. Es wäre aber dann kein Gleichgewicht vorhanden.

Nun entspricht der normale Schmelzpunkt 0° C des Eises einem Drucke von 760 mm Quecksilber, an der freien Atmosphäre sind also Eis und Wasser bei 0° im Gleichgewicht. Würde man dagegen Eis und Wasser unter einer luftleer gepumpten Glasglocke abschließen, und sie in eine Umgebung bringen, deren Temperatur gleich t_0, also gleich der des Tripelpunktes ist, so würde sich unter der Glocke der Dampfdruck p = 4,6 mm Quecksilber einstellen. Es befinden sich jetzt gleichzeitig Eis, Wasser und Dampf im Gleichgewicht. Da aber der Schmelzpunkt bei Eis mit abnehmendem Druck steigt, so liegt die Temperatur t_0 nicht bei 0°, sondern tatsächlich bei +0,007° C.

Bisher sind nur einheitliche Körper betrachtet worden. Wir gehen nunmehr zu den Lösungen über, die sich bei Berührung von zwei Körpern bilden. Der eine derselben, das Lösungsmittel, ist eine Flüssigkeit und in verhältnismäßig großer Menge vorhanden; in ihm ist ein anderer fester, flüssiger oder gasförmiger gelöst. Wir wählen zunächst die Lösung eines festen Körpers, der bei der zur Anwendung kommenden Temperatur keinen in Betracht kommenden Dampfdruck besitzt. Alsdann besteht der über der Lösung befindliche Dampf nur aus Molekülen des Lösungsmittels, und es ist daher nur der Dampfdruck des Lösungsmittels zu untersuchen.

Die am nächsten liegende Frage ist die nach der Größe des Dampfdruckes des Lösungsmittels in einer Lösung und zwar namentlich im Vergleich zu dem Druck, den das reine Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur besitzt. Es läßt sich nun von vornherein voraussehen, daß in der Lösung der Dampfdruck kleiner ist als im reinen Zustande. Denn da eine Auflösung eines Körpers in einer Flüssigkeit, also eine völlige Durchdringung der Teile des gelösten Körpers mit denen des Lösungsmittels nur dann eintritt, wenn bestimmte physikalische oder chemische Kräfte vorhanden sind und in Wechselwirkung treten, die auf eine kräftigere Zuneigung der Teile des Lösungsmittels zu denen des gelösten Körpers als zu denen des Lösungsmittels selbst hindeuten, so muß auch das

Verdampfungsbestreben in der Lösung ein geringeres sein als im reinen Zustande. Dieser somit als wahrscheinlich zu betrachtende Sachverhalt wird durch folgende Beobachtung als wirklich vorhanden erwiesen.

Die Lösungen zeigen die sogenannten „osmotischen Erscheinungen", welche dadurch bedingt sind, daß es gewisse (poröse) Körper gibt, welche den Molekülen des Lösungsmittels den Durchtritt gestatten, die gelösten Teilchen dagegen am Durchtritt verhindern. Schließt man nun ein Gefäß G (s. Fig. 3) durch einen solchen Körper, eine

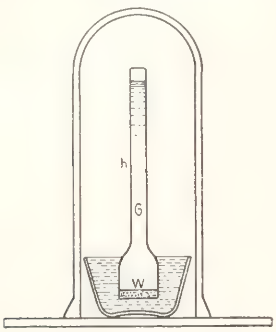


Fig. 3.

sogenannte halbdurchlässige Wand W unten ab, füllt es mit einer etwa wässerigen Lösung und taucht es unten in das reine Lösungsmittel, also Wasser, soweit ein, daß die Lösung innen ebenso hoch steht, wie das Wasser außen, so beginnt die Lösung alsbald im Inneren zu steigen, indem von unten Wasser durch W zur Lösung hindurchtritt. Es mag dahingestellt bleiben, ob man diesen Vorgang, wie zumeist in früheren Zeiten durch eine wasseranziehende Wirkung der gelösten Teile erklären will, oder ob man ihn, wie meist neuerdings auf kinetische Ursachen zurückführt. Bei letzterer Auffassung nimmt man an, daß die gelösten Moleküle sich innerhalb der Lösung ebenso wie Gasteilchen der kinetischen Gastheorie entsprechend verhalten. Demgemäß haben auch sie das Bestreben, sich in dem ihnen gebotenen Raume gleichmäßig zu verteilen, und einen möglichst großen Raum einzunehmen. Sie stoßen hierbei gegen die Wand W an, werden von dieser zurückgeworfen, da diese für sie undurchlässig ist, und üben auf W einen Druck aus, ebenso wie die Gasteilchen auf die sie umschließende Hülle. Ihr Ausdehnungsbestreben kann Erfüllung finden, wenn zwar nicht sie zu dem außen befindlichen Wasser gelangen können, dafür aber umgekehrt das Wasser durch W nach innen hineindringt. Dies ist nun auch wirklich der Fall, das Wasser vergrößert dadurch den Raum, in dem sich die gelösten Teilchen verbreiten können, die Lösung nimmt an Volumen zu, wird gleichzeitig verdünnt und übt, wenn sich in G eine mehr und mehr wachsende Flüssigkeitssäule ausbildet, auf W durch ihr Gewicht einen gewissen hydrostatischen Druck aus. Der Wassereintritt hört auf und der Vorgang kommt zum Stillstand, wenn dieser hydrostatische Druck ebenso groß ist wie das Expansionsbestreben der gelösten Teile, oder der sogenannte „osmotische Druck der Lösung". Durch ersteren wird also letzterer unmittelbar gemessen.

Schließt man die Lösung von der Umgebung durch eine luftdicht schließende und luftleer gepumpte Glasglocke ab, so steht demnach im End- und Gleichgewichtszustande die freie Oberfläche der Lösung in einer bestimmten Höhe h über der Oberfläche des Wassers. Der freie Raum unter der Glasglocke ist dann mit gesättigtem Wasserdampfe gefüllt, welcher oben über der Oberfläche der Lösung mit dem Dampfdruck des Wassers in der Lösung, unten über der Oberfläche des Wassers mit dem Dampfdruck des reinen Wassers im Gleichgewicht steht. Hieraus folgt unmittelbar, daß der Dampfdruck der Lösung kleiner sein muß als der des Wassers, und zwar um das Gewicht der Wasserdampfsäule von der Höhe h. Denn falls diese Beziehung nicht bestände, würde dauernd entweder Dampf sich unten aus dem Wasser entwickeln, sich oben an der Lösung kondensieren und durch W aus der Lösung in das Wasser wieder austreten, oder Dampf oben sich aus der Lösung bilden, sich unten am Wasser kondensieren und dann durch W aus dem Wasser umgekehrt in die Lösung eintreten. Beide Vorgänge würden aber den Lehrsätzen der Thermodynamik widersprechen.

Wenn somit der Dampfdruck einer Lösung kleiner ist als der des reinen Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur, so folgt daraus unmittelbar, daß durch Auflösung eines Körpers in einer Flüssigkeit deren Siedepunkt erhöht wird. Denn da die Siedetemperatur diejenige Temperatur ist, bei der der Dampfdruck gleich dem äußeren Druck ist, so muß wegen der Dampfdruckerniedrigung infolge der Auflösung des fremden Körpers die Temperatur der Lösung höher gesteigert werden wie bei dem reinen Lösungsmittel, bis bei ihr der Dampfdruck dem äußeren Drucke gleich geworden ist.

Bezeichnet p den Dampfdruck des Lösungsmittels und p′ den der Lösung bei der gleichen Temperatur t, also $\frac{p-p'}{p}$ die relative Dampfdruckerniedrigung, so ist nach Raoult

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n}{n+N},$$

worin n die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers bedeutet, die in N Molekülen des

Lösungsmittels gelöst sind. Die relative Dampfdruckerniedrigung ist also unabhängig von der Temperatur, der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Körpers und allein durch den Molekulargehalt der Lösung bedingt. Die Gleichung von Raoult läßt sich auch thermodynamisch begründen.

Eine wichtige Anwendung hat diese Formel zur Bestimmung des Molekulargewichtes m gelöster Stoffe gefunden. Bezeichnet M das Molekulargewicht des Lösungsmittels und sind g Gramm des ersteren in G Gramm des letzteren gelöst, so ergibt sich aus obiger Gleichung unmittelbar

$$m = \frac{Mg}{G} \cdot \frac{p'}{p-p'}.$$

Da die genaue Bestimmung von Dampfdrucken und besonders die der Differenz $(p-p')$ nicht geringe experimentelle Schwierigkeiten bietet, so verwendet man statt dieser Gleichung meist eine andere, in welcher statt der Dampfdruckerniedrigung die entsprechende Siedepunktserhöhung eingeführt ist. Bezeichnet man dieselbe mit $\varDelta t$, so ergibt sich unter Berücksichtigung der oben erwähnten Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$\varDelta t = \frac{2g\,T^2}{mGr},$$

worin m, G, g die oben angegebene Bedeutung haben und r die Verdampfungswärme, T die absolute Siedetemperatur bezeichnet.

Für die sogenannte molekulare Siedepunktserhöhung E, welche eintreten würde, wenn 1 Molekül Substanz in 100 Gramm Lösungsmittel gelöst würde, ergibt sich aus obiger Formel, wenn man $g=m$, $G=100$ setzt, der Wert:

$$E = \frac{0{,}02 \,.\, T^2}{r},$$

vorausgesetzt, daß die Formel bis zu dieser Konzentration ihre Gültigkeit behält. Die vorletzte Gleichung liefert somit zur Bestimmung des Molekulargewichtes die einfache Beziehung:

$$m = E \,.\, \frac{g}{\varDelta t},$$

wenn $\varDelta t$ jetzt diejenige Siedepunktserhöhung bezeichnet, die g Gramm gelöster Substanz in 100 Gramm Lösungsmittel hervorrufen.

Die für E aus der Thermodynamik gefolgerte Beziehung ist durch das Experiment vielfach bestätigt worden. — Nur beiläufig sei darauf hingewiesen, daß sich bei der Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung bei einigen Flüssigkeiten und besonders bei Wasser wesentliche Abweichungen von dem normalen Werte ergeben, wenn man in ihnen Elektrolyte auflöst. Diese Tatsache hat nebst einer Reihe anderer Erscheinungen, die teilweise mit ihr in Zusammenhang stehen, zur Ausbildung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation (Arrhenius) geführt und findet durch diese ihre Erklärung.

Aus der Erniedrigung des Dampfdruckes, den die Auflösung eines fremden Körpers in einer Flüssigkeit hervorruft, folgt neben der Erhöhung ihres Siedepunktes auch eine Erniedrigung ihres Gefrierpunktes. In Figur 2 ist gestrichelt die Dampfdruckkurve der Lösung eingezeichnet. Da dieselbe unterhalb derjenigen des reinen Lösungsmittels verläuft, so schneidet sie die Dampfdruckkurve des festen Körpers bei einer tieferen Temperatur als diese. Der Schnittpunkt stellt aber den Gefrierpunkt der Lösung dar, denn in diesem ist ja der Dampfdruck der Lösung ebenso groß wie der des festen Lösungsmittels. Der Gefrierpunkt wird also erniedrigt. Für diese Erniedrigung gelten die analogen Formeln wie für die Siedepunktserhöhung, und es ergibt sich aus ihnen eine entsprechende Methode der Molekulargewichtsbestimmung.

Die Erscheinung der Gefrierpunktserniedrigung ist nicht auf diejenigen Lösungen beschränkt, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Sie besteht auch bei den sogenannten „festen Lösungen", d. h. bei Gemischen, die fest sind. Z. B. wird der Schmelzpunkt des reinen Eisens von 1600° durch die Anwesenheit von 4,3% Kohlenstoff im Stahl bis auf 1130° herabgedrückt.

Die besprochenen Verhältnisse gelten in gleicher Weise für die Lösungen fester, flüssiger und gasförmiger Körper. Aeußerlich besteht nur der im Prinzip unwesentliche Unterschied, daß im ersten Falle der über der Lösung befindliche Dampf allein aus Teilchen des Lösungsmittels besteht, und daher der Dampfdruck über der Lösung gleich dem des Lösungsmittels zu setzen ist. Bei gelösten Flüssigkeiten und Gasen kommt dagegen der Druck des gelösten Körpers auch zur Geltung. Der Druck über der Lösung ist gleich der Summe aus den Partialdrucken der gelösten Substanz und des Lösungsmittels. Für die in Frage stehenden Erscheinungen kommt jedoch nur der Partialdruck des Lösungsmittels und nicht der auf der Lösung lastende Gesamtdruck in Betracht.

Bestimmt man bei der Lösung eines Gases nicht den von ihr ausgeübten Druck, sondern ihre Konzentration, wenn sie mit Gas gesättigt ist und sich in Berührung mit einem gaserfüllten Raume befindet, so gilt für die Löslichkeit (Absorption) des Gases in der Flüssigkeit das Gesetz von Henry: Die Löslichkeit der Gase ist dem Drucke proportional. Da nun mit dem Drucke in gleichem Maße die Dichte des Gases im Gasraum zunimmt, so bleibt also das Teilungsverhältnis des Gases zwischen Lösung und Gasraum unverändert. Dies erklärt sich aus der bereits oben beim gesättigten Dampfe erwähnten dynamischen

Auffassung des Gleichgewichtszustandes. In der Zeiteinheit entweichen eben so viel Gasteilchen aus der Lösung wie umgekehrt aus dem Gasraum in die Lösung übertreten. Wenn durch Drucksteigerung die Konzentration des Gases in dem einen Teil gesteigert wird,

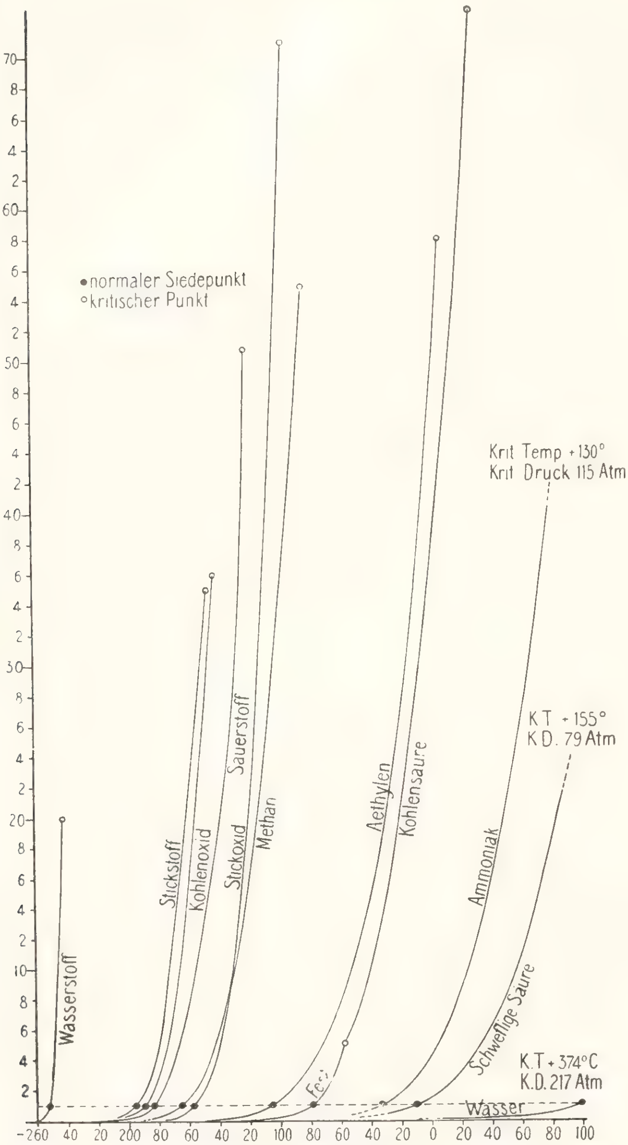


Fig. 4.

kann Gleichgewicht nur herrschen, wenn diejenige im anderen Teile in gleichem Maße vermehrt wird.

Die Löslichkeit der Gase nimmt, wie sich auch thermodynamisch beweisen läßt, mit zunehmender Temperatur ab.

Als ein sehr anschauliches Beispiel der Vorgänge, welche durch den Dampfdruck von Lösungen bedingt sind, sei das Rektifikationsverfahren kurz erläutert, welches ursprünglich bei der Reinigung des Alkohols angewendet wurde und neuerdings von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Reindarstellung von gasförmigem Sauerstoff und Stickstoff aus flüssiger Luft benutzt wird (1902). Dasselbe beruht darauf, daß in einem geschlossenen Apparate flüssige Luft von atmosphärischer Zusammensetzung von oben nach unten herunterrieselt, während gleichzeitig gasförmiger Sauerstoff von unten nach oben an ihr vorbeistreicht.

In diesem Apparate, in welchem der Druck von 1 Atmosphäre herrscht, stellt sich hierbei eine ganz bestimmte Temperaturverteilung ein. Die flüssige Luft atmosphärischer Zusammensetzung kann (nach Fischer und Alt) als eine Lösung von Sauerstoff in flüssigem Stickstoff aufgefaßt werden. Der Siedepunkt des letzteren liegt bei 1 Atmosphäre bei —195,5°, derjenige der flüssigen Luft also höher. Die herabrieselnde Luft hat oben beim Eintritt in den Apparat die Temperatur —191,7°. Beim Herabfließen findet ein stetiger Uebertritt von dem gasförmigen, aufsteigenden Sauerstoff in die Flüssigkeit statt, weil der Sauerstoff in dem Gasraume einen größeren Dampfdruck besitzt als in der Flüssigkeit. Da der Sauerstoff hierbei flüssig wird, so gibt er seine Kondensationswärme ab und verursacht dabei einerseits ein Verdampfen von Stickstoff aus der Flüssigkeit, andererseits eine Erwärmung derselben. Während des Herabrieselns wird die flüssige Luft also immer reicher an Sauerstoff, immer ärmer an Stickstoff, und während sie oben als Lösung von Sauerstoff in Stickstoff bezeichnet werden konnte, ist sie unten als Lösung von Stickstoff in Sauerstoff anzusprechen. Ihre Temperatur nähert sich immer mehr dem bei —182,9° gelegenen Siedepunkte des reinen Sauerstoffs. Es ist somit die Temperatur der Flüssigkeit oben im Apparat am tiefsten, unten am höchsten.

Bei passend gewählten Dimensionen desselben ist es möglich, die Rektifikation so zu leiten, daß sowohl die Flüssigkeit als auch das mit ihr in Berührung befindliche Gasgemisch eine Reihe von Zuständen durchläuft, bei denen jeweils der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff im flüssigen Bestandteile mit demjenigen im gasförmigen Teile und zugleich diese beiden mit der Temperatur in dem Zusammenhang

stehen, der dem Gleichgewichtszustande der Sättigung entspricht. Es gelingt auf diese Weise, aus der Flüssigkeit den gesamten Stickstoff auszutreiben, so daß unten reiner Sauerstoff ausfließt, während das oben abziehende Gasgemisch in der Hauptsache aus Stickstoff besteht und nur 7 % Sauerstoff enthält.

Die Rektifikation vollzieht sich also infolge der Verteilung der Partialdrucke des Sauerstoffs und Stickstoffs an den einzelnen Stellen des Apparates und als Wirkung der Tatsache, daß ein Gas von Stellen hohen Partialdruckes hinwandert zu Stellen niederen Druckes. Denn die Gasentwickelung aus der flüssigen Luft findet in einem Raume statt, in welchem der Partialdruck des Sauerstoffs größer, dagegen der des Stickstoffs kleiner ist als in der flüssigen Luft. Hierdurch wird erreicht, daß einerseits der Stickstoff aus der Flüssigkeit verdampft, dagegen andererseits der Sauerstoff in ihr nicht nur am Entweichen verhindert wird, sondern im Gegenteil an Konzentration zunimmt, indem sich gasförmiger Sauerstoff aus der Umgebung in der flüssigen Luft kondensiert.

5. Zahlenmaterial. Um das verschiedene Verdampfungsbestreben der einzelnen Körper zu kennzeichnen, seien für einige Flüssigkeiten und verflüssigte Gase die normalen Siedetemperaturen angegeben, also diejenigen Temperaturen, bei denen ihr Dampfdruck gleich 1 Atmosphäre ist.

Schwefel	445	°C
Quecksilber	357	„
Naphtalin	218	„
Anilin	184	„
Wasser	100	„
Aethylalkohol	78,4	„
Aethyläther	35	„
Schweflige Säure	— 10	„
Ammoniak	— 38,5	„
Kohlensäure (sublimiert)	— 78,3	„
Sauerstoff	— 182,9	„
Luft	— 183 bis — 194	„
Stickstoff	— 195,5	„
Wasserstoff	— 252,5	„
Helium	— 268,7	„

Die Abhängigkeit des Sättigungsdruckes von der Temperatur zeigt folgende für Wasserdampf gültige Zahlentafel:

t =	50	100	150	200	250	300	350	374	°C
p =	0,1258	1,033	4,852	15,84	40,48	87,41	168,1	224,2	kg/qcm

In Fig. 4 ist die Dampfspannung einiger besonders für die Kälteerzeugung wichtiger Flüssigkeiten (nach H. Alt) graphisch in Atmosphären als Funktion der Temperatur dargestellt.

Literatur. *Zu* 1: ***F. Henning****, Ann. d. Phys.* 22, *609, 1907.* — ***L. Holborn und F. Henning****, Ann. d. Phys.* 26, *833, 1908.* — ***L. Holborn und A. Baumann****, Ann. d. Phys.* 31, *905, 1910.* — ***O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe****, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 49, *1697, 1905.* — ***R. Mollier****, Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. Berlin 1906.* — ***H. L. Callendar****, Proc. Roy. Soc. London* 67, *266, 1900.* — ***O. Knoblauch und M. Jakob****, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 51, *81, 1907.* — ***Carl C. Thomas****, Proc. Amer. Soc. Mech. Engs.* 29, *633, 1907.* — ***O. Knoblauch und H. Mollier****, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 53, *665, 1911.* — ***R. Plank****, Phys. Zeitschr.* 11, *633, 1910.* — ***K. Scheel und W. Heuse****, Ann. d. Phys.* 37, *79, 1912.* — *Zu* 2: ***R. v. Helmholtz****, Wied. Ann.* 32, *1, 1887.* — ***J. Aitken****, Proc. Roy. Soc. London* 51, *408, 1892.* — ***W. Thomson*** *(Lord Kelvin), Phil. Mag. (4)* 42, *448, 1871.* — ***R. Blondlot****, Journ. de Phys. (2)* 3, *442, 1884.* — *Zu* 3: ***F. Henning****, Ann. d. Phys.* 21, *849. 1906 und* 29, *441, 1909.* — ***H. Alt****, Ann. d. Phys.* 19, *739, 1906.* — ***W. Schüle****, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 55, *1506, 1911.* — ***A. W. Travers und A. Jaquerod****, Zeitschr. f. phys. Chem.* 45, *435, 1903.* — ***H. Kamerlingh-Onnes****, Komm. Phys. Lab. Leiden* 124, *1911; C. R.* 147, *421, 1908.* — ***K. T. Fischer und H. Alt****, Ann. d. Phys.* 9, *1149, 1902.* — ***H. Alt****, Die Kälte, Leipzig 1910.* — *Zu* 4: ***J. und A. Zeleny****, Phys. Zeitsch.* 7, *716, 1906.* — ***F. M. Raoult****, Zeitschr. f. phys. Chem.* 2, *353, 1888.* — ***J. H. van't Hoff****, Zeitschr. f. phys. Chem.* 1, *481, 1887.* — ***M. Planck****, Vorlesungen über Thermodynamik.* — *Zu* 5: *„Hütte", des Ingenieurs Taschenbuch Abt. I.* — ***Landolt-Börnstein****, Phys. chem. Tabellen. Berlin 1912.*

O. Knoblauch.

Dana

James Dwight.

Geboren am 12. Februar 1813 zu Utica im Staate New York, studierte er seit 1833 am Yale College zu New Haven in Connecticut Mathematik und Naturwissenschaft. Während seiner Studienzeit unternahm er eine Reise nach Europa. Nach seiner Rückkehr arbeitete er seit 1836 als Assistent bei Silliman, seinem späteren Schwiegervater, dem Begründer des American Journal of Science. 1838 begleitete er als Geologe und Mineraloge die Wilkes'sche Expedition zur Erforschung des großen Ozeans. Auf dieser vier Jahre dauernden Reise machte er eine Fülle von wissenschaftlichen Beobachtungen, die er nach seiner Rückkehr in umfangreichen Werken veröffentlichte. Von 1850 an bis 1894 lehrte er als Professor am Yale College und starb am 14. April 1895.

Dana gehört zu den ersten Geologen Nordamerikas. Sein Lehrbuch der Geologie (1. Aufl. 1863, 4. Aufl. 1896) fand auch in Europa reiche Anerkennung. Seine zahlreichen Abhandlungen, die zumeist im American Journal of Science erschienen, behandeln die interessantesten Kapitel der allgemeinen Geologie, wie Vulkane, Korallenriffe, Entstehung und Geschichte der Ozeane, Eiszeit usf. Von eminenter Bedeutung

sind seine Untersuchungen über Gebirgsbildung, die grundlegend geworden sind. Es mag nur an die von ihm stammenden Termini technici, wie Geosynklinale, Geoantiklinale usf. erinnert werden. Aber auch als Zoologe und Mineraloge ist er von Bedeutung. So schrieb er Report on the Zoophytes (mit Atlas, Washington 1846) und Report on Crustacea (2 Bde. mit Atlas, ebd. 1852 bis 1854), in denen er die Ergebnisse seiner Weltreise niederlegte. Auf mineralogischem Gebiete gab er ein System of mineralogy (1837 Washington, 6. Aufl. 1892 mit Brush) heraus, ein äußerst vollständiges Handbuch mit leider in Europa nicht gebräuchlicher Kristallbezeichnung. Infolge seiner großen wissenschaftlichen Verdienste wurde er mit der Wollaston- und Copley-Medaille der Royal Society und dem großen Walker-Preis ausgezeichnet.

Literatur. *D. C. Gilman, The Life of James Dwight Dana. New York und London 1899. — Poggendorff's Biograph.-lit. Handwörterbuch, Bd. 1, 516; Bd. 3, 1, 323 und 324.*

O. Marschall.

Daniell
John Frederic.

Geboren am 12. März 1790 in London, gestorben am 13. März 1845 ebenfalls in London. Er war zunächst in der Zuckerindustrie tätig, wurde 1831 Professor der Chemie am neugegründeten Kings College in London. Bekannt ist sein Name durch das 1836 von ihm angegebene galvanische Element (Daniell-Element), das auch heute noch besonders in der Telegraphie Verwendung findet. 1839 veröffentlichte er eine Arbeit, in der er eine Erklärung für die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse gab. Ein Wasserbarometer, sowie ein Pyrometer und ein Hygrometer wurden von ihm konstruiert.

E. Drude.

Darmkanal. Darmsystem. Ernährungsapparat.
Morphologie des Darmes.

1. Allgemeines. 2. Ernährungsorganoide bei Protozoen. 3. Darmkanal ohne Afterbildung: a) Ernährungsapparat bei Poriferen. Coelenteraten. b) Ernährungsapparat der niederen Würmer. 4. Darmkanal mit Afterbildung: a) Der Mund und seine Anhangsgebilde: α) Evertebraten. β) Vertebraten. b) Magen und Darmkanal der Tiere mit vollständigem Darmtraktus. α) Evertebraten. β) Chordaten. c) Anhangsdrüsen des Mitteldarms (Leber, Pancreas). d) Die Histologie des Darmkanals der Wirbeltiere nebst Anhangsdrüsen. 5) Abhängigkeit des Darmkanals der Tiere von der Nahrung.

1. Allgemeines. Den Tieren, mit Ausnahme der Protozoen, kommt ein Darmkanal zu, der in ontogenetischer sowohl wie in phylogenetischer Hinsicht, eine einheitliche Entwicklungsreihe innerhalb der Tierklassen darstellt. Die Protozoen bieten besondere Verhältnisse dar, sie müssen deshalb für sich betrachtet werden. Bei allen Metazoen ist mehr oder weniger deutlich in der Embryonalentwickelung ein Gastrulastadium (Fig. 1) ausgeprägt, das aus einer äußeren

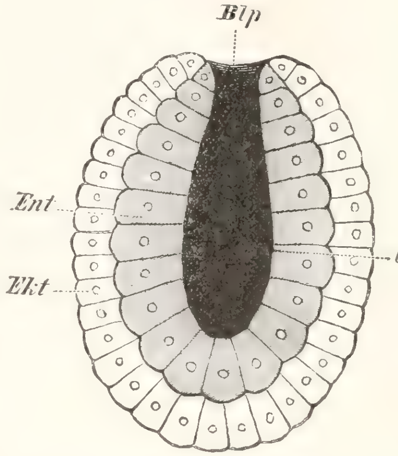


Fig. 1. Gastrula. Blp Blastoporus, Ekt Ectoderm, Ent Entoderm, U Urdarmhöhle.

ectodermalen (Ekt) und inneren entodermalen (Ent) Schicht besteht. Die innere Schicht bildet die Gastrulahöhle und kann als Urdarm (U) aufgefaßt werden. Der Eingang zu diesem Urdarm wird als Urmund (Blp) bezeichnet, der aber keineswegs immer dem definitiven Mund zu entsprechen braucht. Eine Afteröffnung dagegen ist zunächst noch nicht vorhanden. Ein derartiges niederes Darmsystem bleibt bei den Coelenteraten zeitlebens bestehen und auch bei den Poriferen sind noch nicht wesentlich höhere Zustände herausgebildet. Bei allen höheren Tieren nimmt diese Entodermanlage in Gestalt des Urdarmes einen wesentlichen Anteil an dem Aufbau des Darmkanales, insofern als sie ausschließlich die Grundlage für den Mitteldarm abgibt. Für Vorder- und Enddarm kommen indessen Anlagen in Betracht, die mehr oder weniger aus dem Ectoderm herzuleiten sind und als Stomodäum und Proctodäum bezeichnet werden. Diese ectodermalen Bildungen können indessen oft größere Ausdehnung annehmen und das Entoderm auf einen immer kleineren Raum beschränken. Es kann sogar zu einer vollständigen Verdrängung des Entoderms kommen, wie das Heymons bei vielen Insekten nachgewiesen hat, die also einen mehr oder weniger vollständigen ectodermalen Darm besitzen.

Die geschilderten Verhältnisse beziehen sich indessen nur auf die epitheliale Auskleidung des Darmrohres, die von dem

Darmmuskelschlauch ontogenetisch abzutrennen ist. Bei niederen Metazoen z. B. Coelenteraten, ist dieser nicht vorhanden, da das mittlere Keimblatt hier noch vollkommen fehlt. Von den Würmern an jedoch finden wir, daß das epitheliale Rohr mit Längs- und Ringmuskeln versehen und mit Bindegewebe umkleidet ist. Wir unterscheiden dann am Darmrohr die innere epitheliale Auskleidung, die als Mucosa mit der darauf folgenden bindegewebigen Schicht der Tunica propria bezeichnet wird. Weiter folgt dann die Tunica muscularis. Dieser Darmmuskelschlauch leitet sich aus dem Mesoderm her und zeigt bei den verschiedenen Tiergruppen und auch örtlich mannigfaltige Verschiedenheiten. So fehlt bis zu den Nematoden die Muskulatur fast vollständig und auch bei den übrigen niedrigen Würmern, sowie bei einigen höheren und den Mollusken ist sie nur sehr zart entwickelt. Die stärkste Differenzierung zeigt der Darmmuskelschlauch allgemein bei diesen Tieren am Stomodäum (Pharynx, Schlundkopf). Bei Arthropoden und den Vertebraten dagegen ist er an der ganzen Länge des Darmtraktus aufzufinden. Bevor auf die allgemeinen Verhältnisse des Darmsystems der Metazoen, besonders auch in ihrem Verhältnis zu den Respirationsorganen und ihren oft hoch differenzierten drüsigen Anhangsorganen, eingegangen wird, soll kurz der Ernährungsapparat der Protozoen geschildert werden.

2. Ernährungsorganoide bei Protozoen. Von Ernährungsorganen kann natürlich hier nicht die Rede sein, da wir es mit einzelligen Tieren zu tun haben. Ein Vergleich in morphologischer Beziehung mit den Metazoen ist daher vollständig unmöglich. Derartige Beziehungen könnten höchstens zu niederen einzelligen Pflanzen vorhanden sein. In physiologischer Hinsicht jedoch sind die Protozoen im Verein mit den übrigen Tieren scharf von den Pflanzen zu scheiden, selbst den einzelligen, denn schon die niedersten Protozoen vermögen aktiv geformte Nahrung aufzunehmen. Die einzelligen Pflanzen dagegen sind alle auf gelöste Nahrungsstoffe angewiesen, da ihr Plasmakörper meist allseitig von einer Membran umhüllt ist. Aehnliche Verhältnisse sind bei den Protozoen nur in der Gruppe der entoparasitisch in anderen Tieren lebenden Sporozoen aufzufinden, auch ihr Zelleib ist von einer ectoplasmatischen Membran umhüllt und sie sind daher ähnlich wie die Pflanzenzellen auf gelöste Nahrung angewiesen. Die einfachsten Einrichtungen zur Gewinnung von festen Nahrungsbestandteilen sind bei den niederen Protozoen, z. B. den Amöben und Heliozoen (Fig. 2) die Pseudopodien, die zum Umfließen der erbeuteten Nahrung verwandt werden. Auch bei den übrigen Rhizopoden können noch geformte Nahrungskörper an ganz beliebigen Stellen der Körperoberfläche aufgenommen werden (Fig. 2). Bei den höherstehenden Protisten dagegen, den Flagellaten und Ciliaten, zum Teil auch den Suctorien, sind in der Regel streng lokalisierte Körperstellen für die Aufnahme der Nahrung und

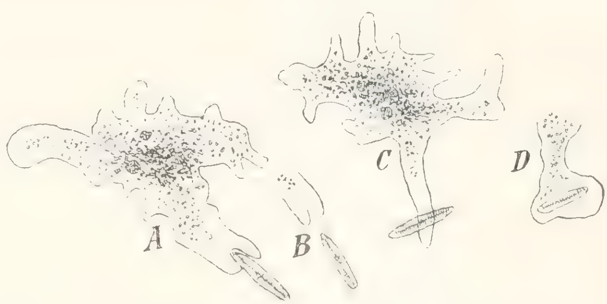


Fig. 2. Amoeba geminata während der Aufnahme einer Diatomee. A die Amöbe sucht die Diatomee von der Schmalseite aus zu erfassen, B die Diatomee entreißt sich dem Pseudopodium wieder, C das Pseudopodium fließt von der Breitseite her über die Diatomee, D vollständige Umfließung. Nach Rhumbler.

auch für die Ausscheidung unverdaulicher Reste präformiert. Eine ganze Reihe dieser genannten Protozoen besitzen einen nutritiven Organellenapparat, der im kleinen an den Organapparat der Metazoen erinnert. Dieser Ernährungsapparat bildet sich bei den Flagellaten allmählich heraus und erreicht seine größte Mannigfaltigkeit und höchste Differenzierung bei den Ciliaten. Alle Wimperinfusorien, mit Ausnahme der parasitisch lebenden Opalinen, besitzen eine deutlich ausgeprägte Mundöffnung (Cytostoma, Fig. 3 A, 10), die im einfachsten Falle eine rundliche oder gespaltene Stelle bildet, an welcher die Pellicula unterbrochen ist und das Endoplasma frei zutage tritt. Ursprünglich am Vorderende des Körpers gelegen, rückt das Cytostoma bei den meisten Formen etwas auf eine Seite, die dann als Bauchseite bezeichnet wird. In den meisten Fällen führt der Mund in einen kürzeren oder längeren Schlund, der eine Einsenkung des Ectoplasmas darstellt. und eine Strecke weit in das Endoplasma hineinreicht. Sehr häufig ist die Umgebung des Mundes in größerer Ausdehnung vertieft und bildet dann das sogenannte Peri-

stomfeld (Fig. 3B). Bei den Vorticellinen senkt sich die ursprüngliche Mundöffnung unter Bildung eines langen röhren- bis trichterförmigen Kanals tief bis in das Körperinnere ein. Dieser Kanal wird als Vestibulum bezeichnet und in ihn mündet auch der Zellafter ein. In vielen Fällen

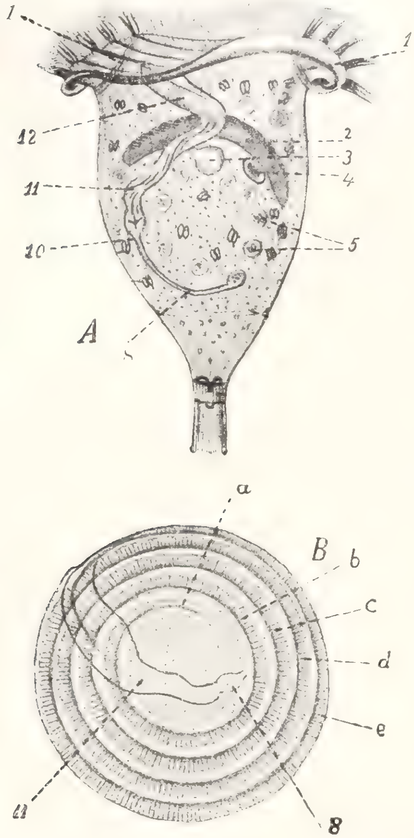


Fig. 3. Epistylis umbellaria. A Individuum einer Kolonie mit voll entfaltetem Peristom, B Ansicht auf die Peristomscheibe, schematisch, um den Verlauf der Windungen abcde der adoralen Membranellenzone zu zeigen. 1 Die zur Retraktion des Peristoms dienenden Myonemen, 2 Makronukleus, 3 pulsierende Vakuole, 4 Mikronukleus, 5 Nahrungsvakuolen, 8 der hier sehr deutliche und lange Cytopharynx, 10 Cytostoma, 11 Vestibulum, 12 undulierende Membran, die in das Vestibulum hinuntersteigt. Nach Lang.

kommt auch zu dem eigentlichen Schlunde noch eine akzessorische Einrichtung, ein sogenannter Reusenapparat hinzu, der nach Bütschli's Ansicht als Stütze des Mundes und Schlundes fungiert und wahrscheinlich eine wichtige Rolle bei der Nahrungsaufnahme spielt (Fig. 4).

Den kompliziertesten Reusenapparat zeigt Trachelius ovum. Der eigentliche Apparat besteht aus dicht nebeneinander gelagerten stäbchenartigen Gebilden, die in der Längsrichtung des Schlundes verlaufen. Nach hinten



Fig. 4. Reusenapparat von Chalmydodon mnemosyne Stein in seitlicher Ansicht. Nach v. Erlanger. Aus Lang.

zu werden die Stäbchen immer zarter und endigen schließlich fein ausgezogen. Bei Trachelius scheinen die Stäbchen von einer mantelartigen Hülle auszugehen. Die zarten dünnen Stäbchen, die als parallel verlaufende Wabenzüge des Plasmas gedeutet werden können, konvergieren im Inneren des Pharynx.

Für die Herbeischaffung der Nahrung bestehen Einrichtungen, die das umgebende Wasser in Strömungen versetzen können. Derartige Gebilde liegen in der Umgebung des Mundes und können als motorische Organellen bezeichnet werden. Die hierfür in Betracht kommenden Gebilde sind außerordentlich verschieden. Im einfachsten Falle umgibt den Mund kreisförmig ein Feld kleiner sehr dicht gestellter Cilien (Fig. 3B a bis e) (Holophrya). Oft sind auch verhältnismäßig dicke Cirren vorhanden, die zum Munde hinleiten und eine Zone bilden. Sie beginnen vorn auf der Rückenseite, ziehen dann nach links, um auf die Bauchseite umzubiegen und schief von innen und hinten zum Munde zu verlaufen. Nutritive Organellen finden wir in der höchsten Ausbildung bei den Holotrichen in Form einer undulierenden Membran, die durch Verschmelzung von Cirren zustande gekommen ist. Als Beispiel sei hier die undulierende Membran von Paramaecium erwähnt, die im Inneren des Schlundes gelegen ist und von dessen dorsaler Wand als ein überaus zartes protoplasmatisches Häutchen in den Hohlraum hineinragt. Die Bewegung der Membran erleidet niemals eine Unterbrechung, solange das Tier lebt. Die Nahrungspartikelchen, die durch die Cilien des Peristomfeldes dem Munde zugetrieben werden, kommen vermittels der Bewegung dieser Membran in den Grund des Zellschlundes, von wo sie in das Endoplasma eintreten. Das Nahrungskörperchen

wird von einem Tröpfchen Flüssigkeit umgeben und liegt dann in einer sogenannten Nahrungsvakuole (Fig. 3A, 5), und wird im Endoplasma verdaut.

Wenn die Protozoen aktiv auf die Nahrungssuche ausgehen, was bei den Vorhergehenden nicht der Fall ist, so bedürfen sie besonderer Organoide, um ihre Beute zu ergreifen und zu verschlingen. Ihnen fehlen natürlich die vorgenannten Apparate zur Erzeugung eines Nahrungsstromes, dagegen ist ihr Mund außerordentlich erweiterungsfähig, um selbst größere Nahrungskörper aufnehmen zu können (Fig. 5).

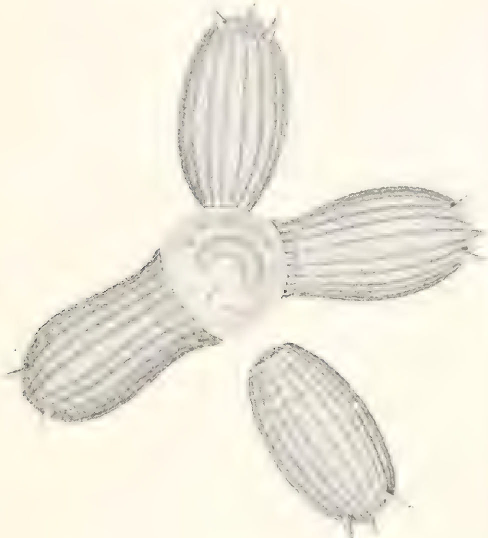


Fig. 5. Vier Individuen von Coleps hirtus, einen Nahrungsballen umschwärmend und aufnehmend Nach Verworn.

Zudem sind sie meist noch imstande, bewegliche Beutetiere durch Trichiten zu töten. Wie die Erweiterungsfähigkeit des Mundes zustande kommt, ist bislang noch nicht befriedigend aufgeklärt. Bütschli glaubt, daß die weite Oeffnung des Mundes wesentlich durch die Kontraktion des Ectoplasmas bewirkt wird.

Kurz erwähnt seien noch die parasitären Suctorien, die infolge ihres parasitischen Lebens den bei ihren Verwandten, den ciliaten Infusorien vorkommenden Mund eingebüßt haben. Dafür haben sie Saugfüßchen ausgebildet, die am freien Ende offene, röhrenförmige, also innen hohle Fortsätze des Körperectoplasmas darstellen. Mit diesen Tentakeln ergreifen sie Infusorien, um sie zu töten und auszusaugen. Der Mechanismus des Saugens ist noch im großen und ganzen ungeklärt.

3. Darmkanal ohne Afterbildung. 3a) Der Ernährungsapparat der Poriferen und Coelenteraten. Eingangs wurde schon die Sonderung zwischen Entoderm und Ectoderm in der Gastrula erwähnt. Immer ist es nun das Entoderm, aus dem sich zuerst von allen Organen der Darm heraussondert, und das ist erklärlich, da er für die Erhaltung des Organismus am bedeutendsten ist. Die Poriferen zeigen in bezug auf ihren Ernährungsapparat sehr einfache Verhältnisse. Schon auf dem Gastrulastadium setzen sie sich mit dem Urmunde fest (Fig. 6), an der dem Ur-

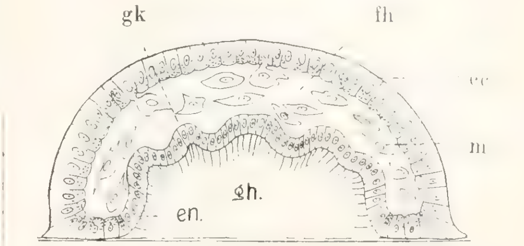


Fig. 6. Entwickelung von Halisarca. Festsitzende Gastrula. ec Ektoderm, en Entoderm, fh Furchungshöhle, gh Gastrulamund, gk Ausbuchtung des Entoderm, später Geiselkammer, m Mesodermzelle. Schematisch nach mehreren Autoren.

munde gegenüberliegenden Seite kommt es dann zu einer neuen Oeffnung, dem Osculum, während an der Seitenwand ectodermale Kanäle mit dem Gastralraum in Beziehung treten. Dadurch kommt das sogenannte Kanalsystem zustande, das, je nachdem wir es mit einem Ascon-, Sycon- oder Leucontypus (Fig. 7 A, B, C) zu tun haben, verschieden hoch ausgeprägt ist. Allen gemein ist aber ontogenetisch die entodermale Gastralhöhle, die mit Kragengeißelzellen ausgekleidet ist. Die ectodermalen in den Gastralraum hineinführenden Kanäle erfahren bei den Leuconen (Fig. 7C), die eine dicke Körperwand besitzen, weitere Differenzierungen, die in der Ausbildung eines sekundären Kanalsystems in der Körperwand bestehen. Im einfachsten Falle sind die zuführenden Kanäle weite, in den Gastralraum mündende Röhren, die sich peripherwärts vielfach verästeln und in ihren feinsten Endästen in feinen Pori nach außen münden. Die feinsten Endäste können dann untereinander noch Anastomosen eingehen. Histologisch tritt eine Aenderung noch derart ein, daß das Kragengeißelepithel in die weiten Kanäle übergeht, während die Gastralhöhle von einem Plattenepithel ausgekleidet ist. Die feinsten Endkanälchen haben ihrer Abkunft entsprechend natürlich ectodermales Epithel. Die weitere Differenzierung besteht nun in der Bildung von sogenannten Geißelkammern, die in der Körperwand oft in traubiger Anordnung gelegen sind und mit der Außenwelt durch die Pori, mit dem Gastralraum aber durch sekundäre Kanäle in Verbindung stehen. Das Kragengeißelepithel beschränkt sich jetzt nur noch auf

die Geißelkammern. Die Nahrung wird mittels des in die Pori einströmenden Wassers aufgenommen. Durch das Osculum gelangt es dann wieder nach außen. Dieser Wasserstrom hat die doppelte Aufgabe der Respiration und der Ernährung, die untrennbar bei diesen niederen Tieren vereinigt ist. Wir werden später sehen, daß auch viele andere höhere Tiere, selbst Vertebraten noch ähnliche Zustände aufweisen. Die Wasserströmung selbst wird durch die Flagellenbewegung der Kragengeißelzellen erzeugt. Die Aufnahme der Nahrungsstoffe liegt dann den Geißelzellen ob, die sie an Amöboidzellen des Mesoderms abgeben. Kragengeißelzellen sind für die Poriferen äußerst charakteristische Gebilde (Fig. 8). Sie stellen zylindrische Zellen dar, deren basale Endfläche leicht konvex gekrümmt oder eben ist. Distal sind die Zellen halsartig verdünnt und tragen am Rande einen Kragen (Kr), aus dem eine kräftige Geißel (g) herausragt, die mehr als doppelt so lang als die Zelle ist. Die Geißel verlängert sich in das Protoplasma in Form einer Geißelwurzel und ist an der Zelloberfläche zu einem Basalkorn angeschwollen.

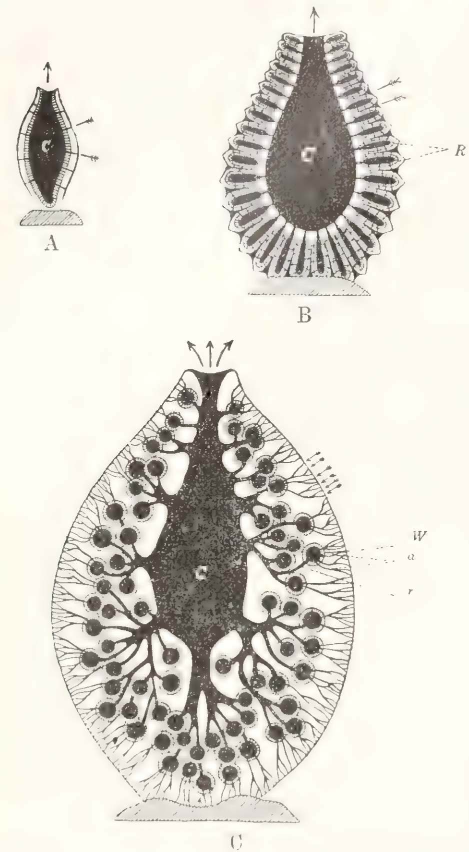


Fig. 7. Schematischer Durchschnitt der drei Typen der Kalkschwämme. Nach Haeckel. z. T. verändert. Die äußere Kontur bedeutet das Ectoderm, die weiße Schicht das Mesoderm, die gestrichelte Schicht die Kragenzellen des Entoderms. Das innere Hohlraumsystem ist schwarz gehalten, die Pfeile zeigen die Richtung des Wasserstroms an. A Ascontypus. Der innere Hohlraum (C) ist ganz von Geißelzellen ausgekleidet. B Syncontypus. Der Zentralraum (C) ist von platten Entodermzellen ausgekleidet und die Geißelzellen sind auf die Radialtuben (R) beschränkt. C Leucontypus. Die Geißelzellen sind auf die Wimperkammern (W) beschränkt. Die Körperoberfläche sowie die zuführenden Kanäle (a) sind von platten Ectodermzellen, der innere Hohlraum (C) sowie die abführenden Kanäle (r) sind von platten Entodermzellen ausgekleidet. Die Wimperkammern scheiden demnach die Ektodermzellen von der Entodermzone.

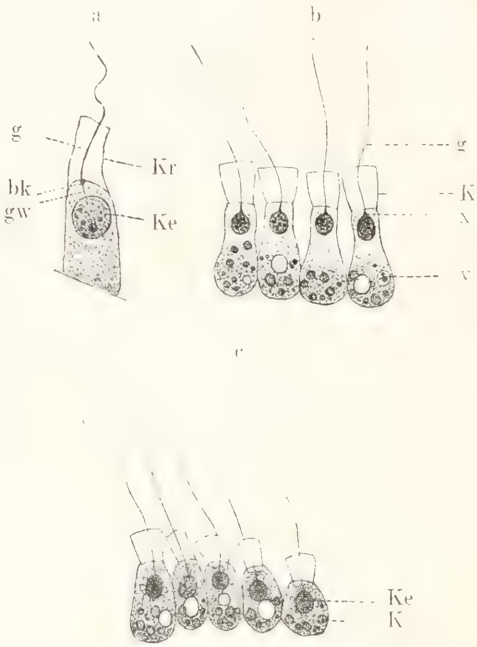


Fig. 8. Sycon raphanus. Verschiedene Formen der Kragengeißelzellen. Ke Kern, g Geißel. Kr Kragen, bk Basalkorn, gw Geißelwurzel, K eosinophile Körner, v Vakuole mit Exkretkörnchen, x scheinbares Ende der Geißelwurzel am Kern.

Bei den Schwämmen kann man von keinem einheitlichen Darm, viel weniger noch von einem Darmsystem reden. Das Kanalsystem stellt nur eine funktionelle Vertretung desselben dar.

Das Darmsystem geht auch bei den Coelenteraten wie bei den Spongien direkt aus der Gastralhöhle hervor und zeigt unter Umständen sehr einfache Verhältnisse in morphologischer und physiologischer Hin-

sicht, wie das z. B. bei den Hydroidpolypen vor allem Hydra (Fig. 9a) der Fall ist.

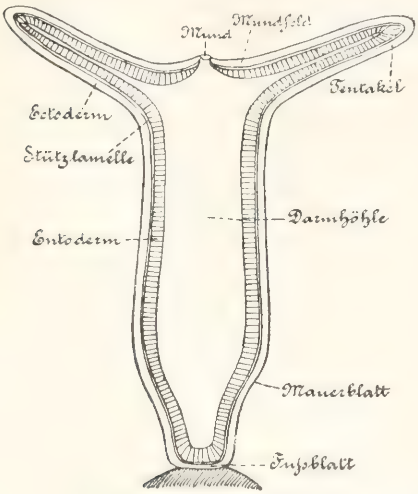


Fig. 9a. Schematischer Längsschnitt durch einen Hydroidpolypen.

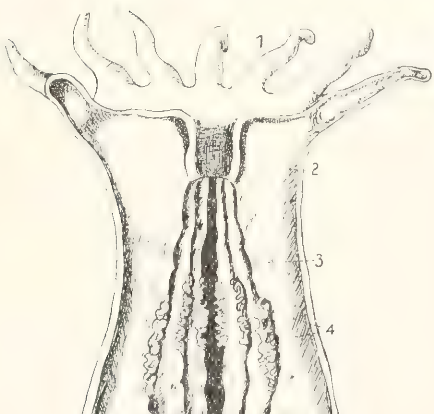


Fig. 9b. Medianschnitt durch eine Aktinie. 1 Fangarme, 2 Schlundrohr, 3 Darmscheidewände (Septen), 4 Mesenterialfilamente. Nach Chun.

Der Darm besteht aus der gesamten Körperhöhle, die vom Entoderm ausgekleidet ist. Ein Mund ist vorhanden, ein After jedoch fehlt. Wir haben es hier entweder mit festsitzenden oder schwebenden Formen zu tun, deren Mundöffnung mit Fangarmen umgeben ist, die bei den festsitzenden Formen zur Ergreifung der Beute dienen. Bei freischwimmenden Medusen und Rippenquallen sind indessen die Tentakeln nicht so kräftig ausgeprägt, daß sie zum Festhalten der Beute dienen können, sie dienen mehr als Spür- und Verteidigungsorgane. Für die Bewältigung der Beutetiere sind außerdem Nesselkapseln, oder Klebzellen bei Rippenquallen vorhanden. Der Darmraum erstreckt sich bei den Coelenteraten durch die ganze Ausdehnung des Tieres, wodurch eine gleichmäßige Ernährung aller Teile ermöglicht wird. Neben der Aufgabe der Verdauung hat der Darmraum noch die Aufgabe der Säftezirkulation, d. h. er muß auch gleichzeitig die Nährstoffe zu den Verbrauchsstellen hinführen. Das System wird deshalb als Gastrovascularsystem bezeichnet. Dieses bei den Hydroidpolypen sehr einfache System erfährt nun mannigfache Differenzierungen bei den typisch radiär gebauten Coelenteraten. Schon bei den Scyphopolypen stülpt sich das äußere Keimblatt des Ectoderms zu einem Schlundblatt ein, so daß nunmehr ein ectodermaler Anfangsdarm vorhanden ist. Der Magenraum sondert dann radiäre ins Innere vorspringende Septen ab, wodurch einzelne in der Achse zusammenhängende Taschen zustande kommen. Zu jeder Tasche gehört im allgemeinen ein Tentakel. Die Medusenform der Hydrozoen wie auch die Scyphozoen können von entsprechenden Polypenformen ihren Ursprung nehmen. Bei den Medusen kommt es dann noch zur Vervollkommnung des Gastrovascularsystems durch den Ringkanal (Fig. 10), der die im Gastralraum verdaute



Fig. 10. Aurosa furcata, etwas mehr als ein Quadrant. Nach Haeckel. Aus Hatschek), o Mundöffnung mit einem gegabelten Mundarm, g Geschlechtssäckchen, go Zugang zu demselben von schwarz gezeichneter Gastraltasche aus, am Rand zahlreiche Tentakeln, dazwischen 3 Sinneskörperlappen mit Sinneskörpern.

Nahrung größeren Gebieten am Schirmrande zugänglich macht. Bei den Scyphomedusen vervollkommnet sich die Verdauungs- und Nahrungsaufnahme noch insofern, als das Epithel des Ringkanals sehr hoch wird und sich mit Vakuolen durchsetzt. Diese

Vakuolen können Nahrungsenzyme oder bereits verdaute und flüssige Nahrungsstoffe enthalten. Zuweilen ist dieses Epithel auch mit Geißeln versehen. Am Munde sind bei Scyphomedusen Lappenbildungen (Fig. 10) vorhanden, die in Form von vier perradial auftretenden Mundarmen vorhanden sind und ihren höchsten Grad der Ausbildung bei den Rhizostomen erreichen. Der Gastralraum kann außerdem noch vier interradiale zentrale Ausbuchtungen besitzen, in die die Radiärkanäle einmünden, es sind das die vier Magentaschen.

Bei den Ctenophoren ist ebenfalls ein ectodermales Schlundrohr vorhanden, das in einen Gastralraum einmündet. Im letzteren befinden sich zwei lange Ausbuchtungen, die bis zum Munde herunterreichen. Außerdem gehen von der Gastralhöhle noch zwei paarige und ein unpaariges Gefäß aus; das letztere geht zu dem Scheitelorgan, die übrigen zu den Tentakeln und den Ruderplatten.

Da mit dem Gastrovascularsystem neben den Nahrungsbestandteilen auch regelmäßig

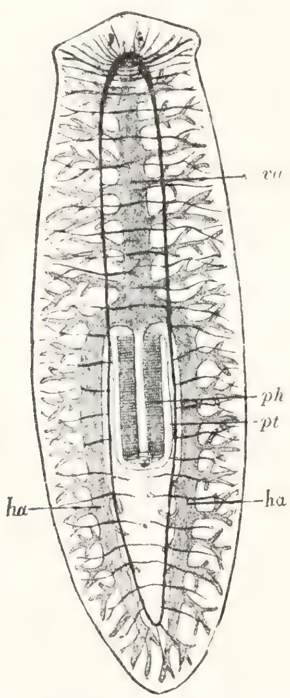


Fig. 11. Darm- und Nervensystem einer Süßwassertriclade. va Vorderer medianer Darmast, ha hintere Darmäste, ph Pharynx, pt Pharyngealtasche. Nach Lang.

Wasser aufgenommen wird und da es ferner die Aufgabe hat, die verdauten Nahrungsbestandteile den Geweben zuzuführen, so vereinigt es Verdauung, Respiration und Zirkulation in sich. Die Nahrungsverarbeitung, d. h. die Verdauung, ist ebenfalls sehr primitiv, da sie intracellulär erfolgt. Nur in untergeordnetem Maße kommt auch die sekretive Verdauung in Betracht. Die Zellen der Darmwand senden für diese Zwecke protoplasmatische Fortsätze aus, die die Nahrungspartikelchen ergreifen und umfließen und sie so in den Zelleib einführen, wo sie dann verdaut werden. Die Nahrungsteilchen werden in den Zellen zunächst von Vakuolen umgeben und kommen hier mit Fermenten in Berührung und werden so verdaut. Die Zellen entleeren die nicht verdauten Teile in den Darmraum hinein, von wo sie mit den unverdaulichen Hartteilen der Beute durch den Mund nach außen gestoßen werden.

3b) Ernährungsapparat der niederen Würmer (Fig. 11). Ein primitives Verdauungssystem besitzen auch noch die niederen Würmer, die Turbellarien und Trematoden, insofern als es auch hier noch nicht zur Ausbildung eines Afters gekommen ist und der Darmkanal noch die Zirkulation mit besorgen muß; während die parasitischen Formen, die Cestoden, Akanthocephalen, die Männchen von Rotatorien und Echiuren infolge von Rückbildungserscheinungen überhaupt keinen Darmkanal mehr besitzen. Die Nahrung wird bei Turbellarien und Trematoden durch den Mund aufgenommen und die unverdauten Reste wieder aus demselben entleert. Der Darm verästelt sich meistens sehr stark in dem plattgedrückten Körper (Fig. 11), er bietet daher eine große verdauende Oberfläche dar und sorgt gleichzeitig für die Verteilung der Nährstoffe im ganzen Körper. Alle diese Erscheinungen erinnern durchaus an die Verhältnisse der Coelenteraten, wie denn auch die aufgenommene Nahrung intracellulär verdaut wird.

4. Darmkanal mit Afterbildung. Bei allen nunmehr noch zu erwähnenden Metazoen ist es zu einer Ausbildung des Afters gekommen, der embryonal durch eine ectodermale Einstülpung am hinteren Ende des Körpers entsteht. Damit bahnen sich höhere Zustände an, indem nunmehr die einzelnen Abschnitte größere Differenzierungen erfahren. Wir haben jetzt einen Vorder-, Mittel- und Enddarm zu unterscheiden, der allgemein den Körper bei den bilateralen Tieren von vorn bis hinten durchzieht. Die einzelnen Abschnitte übernehmen nun verschiedene Funktionen. Der Vorderdarm gliedert sich in einen Abschnitt zum Ergreifen und Zerkleinern der Nahrung, d. h. in die Mundhöhle mit ihren Anhangsgebilden. Darauf folgt ein weiterer muskulöser Abschnitt, der Pharynx und Oesophagus, die die Nahrung zu dem Mitteldarm hinführen. Der Anfangsteil des Mitteldarms gestaltet sich gewöhnlich zu einem

erweiterten Schlauch um, den wir als Magen bezeichnen und der in der Hauptsache die Aufgabe hat, die aufgenommene Nahrung anzusammeln, sie zu verdauen und bei manchen Formen, wo Kauapparate fehlen, sie zu zerkleinern. Auf den Magen folgt dann ein mehr oder weniger geschlängelter Dünndarm, dem hauptsächlich die Resorption der Nahrungsstoffe zukommt. Der Enddarm schließt sich direkt dem Dünndarm an, er hat die Aufgabe, die Nahrung durch den After nach außen zu befördern. Der Verlauf des Darmkanals ist also bei allen Metazoen von den Würmern aufwärts ein ziemlich einförmiger. Etwas eigenartige Verhältnisse zeigen nur durch Parasitismus rückgebildete Formen und die radiär gebauten Echinodermen, die also jeweils, so weit es notwendig ist, besonders betrachtet werden sollen. Im übrigen sollen nun die einzelnen Abschnitte des Darmkanals so weit wie möglich vergleichend morphologisch behandelt werden, um Wiederholungen zu vermeiden, die sich notwendigerweise bei Betrachtung des Darmkanals der einzelnen Tierklassen ergeben müßten.

Im Verlauf des ganzen Darmkanals, sowohl im ectodermalen wie im entodermalen Teile, entstehen embryonal drüsige Gebilde, die teils die Aufgabe haben, das Darmrohr geschmeidig zu erhalten für den Durchgang der Nahrungsteile, was namentlich für landlebende Tiere in Betracht kommt, teils aber reine Verdauungsdrüsen darstellen, die Sekrete in den Darmkanal hineinergießen, um die Nahrungsteilchen löslich zu machen. Als solche Drüsen würden namentlich die weitverbreitete „Leber“ und bei den Wirbeltieren auch die Bauchspeicheldrüse, Pancreas, anzuführen sein.

4a) Der Mund und seine Anhangsgebilde. Im allgemeinen stellt der Mund die vorderste Erweiterung des Schlundes dar und ist in der Regel ventral gelegen. Seine Auskleidung besteht aus der direkten Fortsetzung des Körperepithels. In der Mundhöhle bilden sich eine Reihe von Drüsen heraus, die zum größten Teile zum Einspeicheln der Nahrung dienen, nebenbei gewöhnlich aber schon ein Ferment absondern, das imstande ist, Stärke in Zucker überzuführen. Die Mundränder zeigen mannigfache Modifikationen, die zum Ergreifen und Festhalten der Beutetiere dienen. Ferner auch, wenn sie in Form von Zähnen ausgebildet sind, die Nahrung zu zerkleinern oder auch die Beutetiere vermittels Giftzähne zu töten.

α) Evertebraten. Bei den Würmern finden wir von den Nemertinen an eine gut ausgebildete Mundhöhle. Zur Unterstützung der Nahrungsaufnahme kommen bei diesen Tieren Rüsselbildungen, ferner cuticulare Verdickungen der Mundränder, endlich auch chitinisierte, mit Zähnen versehene Platten vor, die zu einer Zerkleinerung der Nahrung dienen können. Derartige Rüsselgebilde finden wir vor allem bei den Nemertinen und den Rhynchobdelliden. Bei letzteren stellt der Rüssel eine muskulöse Ringfalte des Schlundes dar, der in den vorderen Abschnitt desselben wie in eine Scheide zurückziehbar ist. Mit Hilfe dieses Rüssels vermögen die Egel die Haut von Fischen und selbst von Schildkröten zu durchbohren. Die Gnathobdelliden dagegen haben im Schlunde statt der erwähnten Ringfalte sogenannte chitinöse Kiefern (Fig. 12), die mit ihrer

Fig. 12. Vorderende des Blutegels (Hirudo medicinalis L) von der Bauchseite her aufgeschnitten, um die Kiefer zu zeigen. Nach Pfurtscheller.



Längsrichtung parallel der Körperachse stehen und halbmondförmige Falten darstellen, die mit spitzen Zähnchen versehen sind. Die Zahl der Zähnchen ist bei Hirudo medicinalis beispielsweise 90. Die Kiefer sowohl wie auch die Rüsselgebilde sind mit einer reichen Muskulatur versehen. Die Kieferplatten bewegen sich rotierend, etwa wie Kreissägen, und sind so imstande, selbst ziemlich dicke Haut zu durchschneiden. Beim Rüssel sowohl wie auch zwischen den Zähnen am Rande der Kiefer münden zahlreiche einzellige Drüsen nach außen, deren Sekret von großer Wichtigkeit ist, da es die Gerinnung des aufgesaugten Blutes verhindert. Bei den Würmern schließt sich an den Mund gewöhnlich ein kräftiger muskulöser Pharynx an, der bei den Polychäten außerordentlich variabel ist, was mit der Verschiedenheit der Ernährungsweise zusammenhängt. Namentlich die sogenannten Raubanneliden haben einen sehr kräftigen Pharynx, der durch Retractoren völlig eingezogen werden kann und durch Blutdruck oder Zusammenschnürung des Kopfendes, oder auch durch besondere Muskeln wieder ausgestülpt wird. Der Pharynx ist außerdem mit kräftigen Kiefern bewaffnet, die zur Ergreifung der Beute dienen.

Auch den Echinodermen kommt meistens ein Schlund zu. Ausgebildet ist dieser namentlich bei den räuberisch lebenden Seeigeln, die ebenfalls einen Apparat zur Ergreifung und Zerkleinerung der Nahrung

besitzen; es ist dieses die sogenannte Laterne des Aristoteles (Fig. 13A bis F). Dieser Kauapparat besteht aus 5 kräftigen Zähnen, die den Mund umstehen und weiter mit 15 anderen Skelettstücken in Verbindung stehen. Starke Muskeln und Bänder gewährleisten eine kräftige Funktion dieses Gebildes. Die Seesterne besitzen entweder

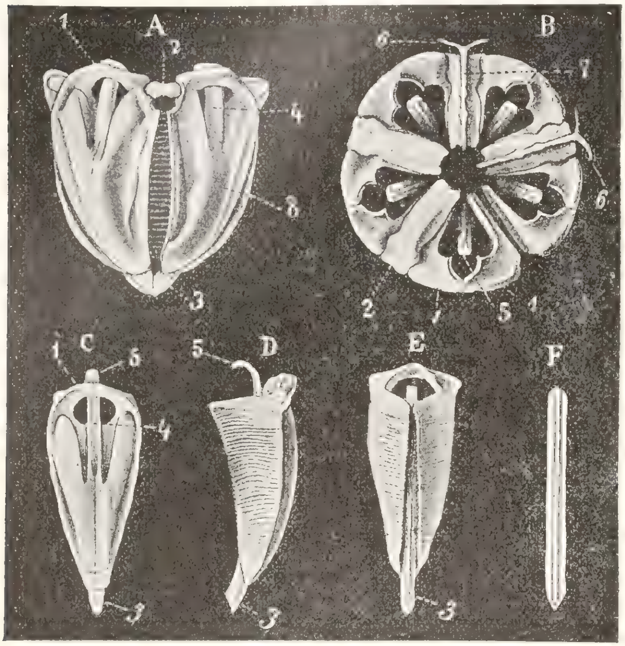


Fig. 13. Kauapparat eines Echinus. A im Profil, B von der apikalwärts gerichteten Basalseite, C eine Einzelpyramide von außen, D von der Seite, E von innen, F Zahn. Nach A. Lang. 1 Arcus, 2 Zwischenkieferstück, 3 frei vorragender Teil der Zähne, 4 mittlerer Teil eines Zahnes, 5 oberer Teil eines Zahnes, 6 die Aeste eines Gabelstückes, 7 und 8 Einzelpyramide oder Kiefer.

eine breite Mundscheibe und führen ihre Nahrung direkt in den Darm ein, der mit reich verästelten Divertikeln (Fig. 14), versehen ist, oder sie haben eine sehr enge schmale Mundöffnung (Asterias glacialis), in welchem Falle sie ihren Darm über das Beutetier vorzustülpen imstande sind, um es so außerhalb des Körpers zu verdauen.

Bei den Mollusken gewinnt der ectodermale Vorderdarm eine große Ausdehnung. Am wenigsten ausgeprägt ist er bei den Muscheln, die ihre Nahrung vermittels eines Flimmerstromes, der mit dem Atemwasserstrudel in Verbindung steht, in den noch wenig differenzierten Mund- und Darmkanal gelangen lassen. Den Würmern funktionell gleichwertige Zustände in bezug auf Rüssel und Kieferapparate finden wir bei den Schnecken und Tintenfischen. Als Anpassungserscheinung an die Aufnahme von fester Nahrung ist im Anfangsteile des Schlundes ein muskulöser Pharynx ausgebildet, der an seinem vordersten Ende die Mundöffnung trägt. Mund und Pharynx können bei Prosobranchiern zu einer verlängerten Partie der Schnauze ausgezogen sein, an der sich dann auch ein protractiler Abschnitt zum Rüssel gestalten kann. Besonders wichtig ist das Vorkommen cuticularer Hartgebilde, die bald in dorsoventraler, bald in lateraler Richtung angeordnet sind und als Kiefer (Fig. 15, Uk, Ok) bezeichnet werden. Auf diese Kiefer folgt der muskulöse Pharynx oder die Buccalmasse, auf der eine mit Zähnchen versehene Reibplatte, die Radula (R), ihren Platz hat. Kiefer sowohl wie Radula dienen zum Zerkleinern der Nahrung, wobei der Kiefer mehr zum Festhalten, die ventrale Radula aber entgegengesetzt als Raspel wirkt. Neben diesen Kieferorganen kommen dann noch drüsige Gebilde als Aussackungen des Pharynx vor, die wir als Speichel- oder besser als Buccaldrüsen bezeichnen. Das Sekret dieser Drüsen besteht zuweilen aus giftigen Substanzen, die zur Betäubung von Beutetieren dienen. Bei den Cephalopoden haben wir ähnliche Zustände, jedoch höher differenziert. Auch hier befinden sich hinter der Mundöffnung, die mit starken Fangarmen umstellt ist, zwei kräftige, von oben nach unten wirkende Kiefer, die die Mundhöhle gegenüber dem Schlundkopf verschließen. Sie dienen hauptsächlich zum Festhalten der Beute und zum Eröffnen von Krebspanzern. Der Schlundkopf enthält wieder einen Zungenapparat mit Reibplatte, auch ein oder zwei Paar Buccaldrüsen sind vorhanden.

Während nun bei den Würmern und Mollusken die Kiefer sich aus der Mundhöhle, also dem Vorderdarm selbst, herleiten, haben wir bei den Arthropoden vollständig andere Zustände in bezug auf die Mundanhänge. Diese Gebilde sind hier außerordentlich reichhaltig entwickelt und als umgewandelte Extremitäten zu deuten.

Sie sind erst in zweiter Linie in den Dienst der Ernährung getreten und zeigen daher bei den Krebsen beispielsweise noch

die typische Struktur einer Extremität dieser Tiere, sie bestehen aus Exopodit und Endopodit. Bei den Nautiluslarven sind die späteren Kiefer sogar noch typische Ruder-

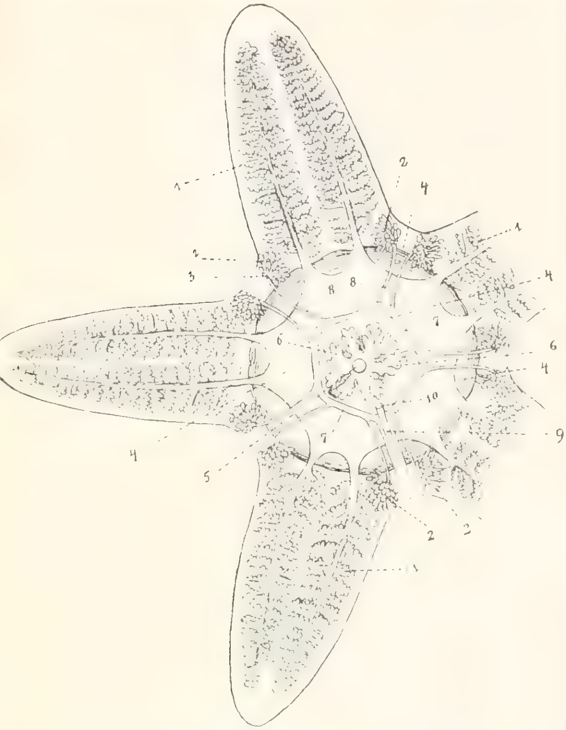


Fig. 14. Darmkanal und Geschlechtsorgane eines Seesternes, schematisch. 1 Armdivertikel des Magens, 2 Gonaden, 3 Gonadenbasis, welche der Stelle der Gonadenmündung entspricht, 4 Magensack, 5 After, 6 Rectaldivertikel, 7 apikaler Ringsinus und Ringstrang, 8 die 10 von diesen zu den Gonaden verlaufenden radiären Sinusse und Stränge, 9 Steinkanal im Achsensinus, 10 Madreporit. Nach Lang.

organe und werden auch als solche verwandt. Die Mundwerkzeuge der Arthropoden sind entsprechend ihrer Herkunft paarig vorhanden und wirken von den Seiten her gegeneinander, im Gegensatz zu den Kiefern der Wirbeltiere. Die Mundwerkzeuge der Krebse bilden die Grundlage für das Verständnis der übrigen Arthropoden, mit Ausnahme der Arachnoiden. Es sind stets ein Paar Mandibel oder Oberkiefer, ein Paar erste Maxillen und ein Paar zweite Maxillen oder Unterkiefer vorhanden. Bei den Decapoden folgen auf diese Mundwerkzeuge noch drei Paar Kieferfüße, die den Uebergang zu den eigentlichen Extremitäten darstellen. Die im Grundplane so übereinstimmenden Mundwerkzeuge zeigen nun eine außerordentliche Variabilität und sind den jeweiligen Bedürfnissen der Nahrungsaufnahme angepaßt. So haben die Hauptabteilungen der Myriopoden, die Chilopoden und die Chilognathen, durchaus verschiedene Mundwerkzeuge, bei jenen kommen drei Kieferpaare wie bei den Krebsen vor, das dritte Paar jedoch ist zu einer Unterlippe ver-

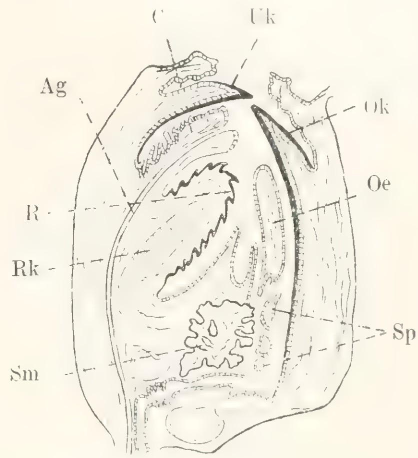


Fig. 15. Sepia officinalis. Schematischer Längsschnitt durch die Buccalmasse. Ag Ausführungsgang der Giftdrüse, Sp Ausführungsgang der Submandibulardrüse, Sm Submandibulardrüse, Oe Oesophagus, Ok Oberkiefer, Uk Unterkiefer, R Radula, Rk Radulaknorpel, C Conus. Nach Boutan.

schmolzen. Das erste Beinpaar, das mit einer stark entwickelten Giftdrüse versehen ist, tritt als kräftiger Kieferfuß mit in den Dienst der Nahrungsaufnahme. Bei den Chilognathen sind die zuerst beim Embryo angelegten hinteren Maxillen beim erwachsenen Tier rückgebildet. Es kommen also nur Mandibeln und erste Maxillen vor. Alle Insekten haben drei Kieferpaare, die mannigfach modifiziert sind. Die einfachste Form bilden die kauenden Mundwerkzeuge der Orthopteren und Coleopteren (Fig. 16), von denen sich die stechenden, saugenden und leckenden Mundwerkzeuge der übrigen Insekten ableiten lassen (Genaueres siehe den Artikel „Insekten"). Die Spinnen haben nur zwei Paar Mundgliedmaßen, die vielleicht mit den Mandibeln und den vorderen Maxillen der übrigen Arthropoden vergleichbar sind. Sie werden als Cheliceren und Pedipalpen bezeichnet.

Für alle landlebenden Tiere ist nun typisch, daß in der Mundhöhle oder in Verbindung mit derselben drüsige Gebilde auftreten, die ursprünglich die Aufgabe hatten, die aufgenommene trockene Nahrung anzufeuchten und sie leichter schluckbar zu machen und gleichzeitig wasserlösliche Teile des Futters schnell in Lösung zu bringen.

Derartige Drüsen kommen bei den Tracheaten allgemein vor. Diese Drüsen haben sekundär einen mannigfachen Funktionswechsel erlitten, so sind sie bei Schmetterlingsraupen zu Spinndrüsen geworden. Bei manchen Dipteren und Rhynchoten, die Blutsauger sind, haben sie sich zu Giftdrüsen umgewandelt. Ihr Sekret erzeugt an der Stichstelle eine Entzündung, wodurch reichlichere Blutzufuhr erfolgt, das vom Rüssel aufgesogen wird. Bei den Arbeitsbienen wird vermittels dieser Munddrüsen ein Speisebrei erzeugt, der zur Auffütterung der Brut dient.

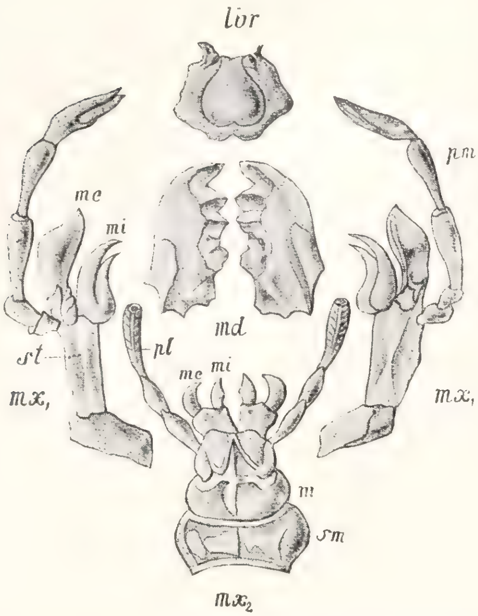


Fig. 16. Mundteile von Blatta (Orthoptera). Nach Savigny. lbr Labrum (Oberlippe), md Mandibel, mx_1 vorderes Maxillenpaar, mx_2 Unterlippe (Labium), st Stipes (Stamm), m Mentum, sm Submentum, mi und me innere und äußere Lade des 1. und 2. Maxillenpaares, pm Palpus maxillaris, Taster der vorderen Maxillen, pl Palpus labialis, Taster der hinteren Maxillen.

Während bei den vorangegangenen Metazoen Mund und Schlund durchweg die Aufgabe der Nahrungsaufnahme und der Nahrungszerkleinerung haben, tritt bei allen Chordaten der vordere Teil des Darmes in Beziehung zur Respiration. Vereinzelt sind derartige Beziehungen auch schon bei den Würmern, Mollusken und Arthropoden zu konstatieren, wo zuweilen die verschiedensten Teile des Darmes, selbst der Enddarm, in den Dienst der Atmung treten. Bei den Chordaten indessen stehen die Atmungsorgane stets im engen Konnex mit dem Vorderdarm. Bei den Tunicaten ist ein sogenannter Kiemenkorb vorhanden, der eine Atemhöhle oder Atemsack darstellt, der mit der Mundöffnung beginnt und sich in das Darmrohr fortsetzt (Fig. 17). Der niederste Zustand,

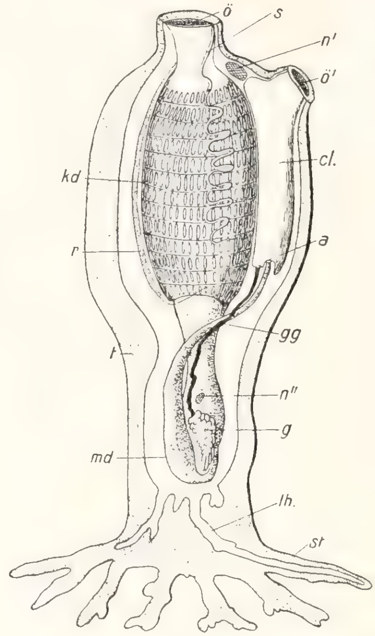


Fig. 17. Organisation einer einfachen Ascidie. ö Mund, ö¹ Auswurfsöffnung, cl Kloake, a After, md Mitteldarm, kd Kiemendarm, gg Genitalgang, g Gonade, s Flimmerrinne, r Endostyl, st Stolonen, lh Höhlungen in diesen, Stolonengänge, t Tunica, n′ Ganglion.

wo dieser Atemsack nur mit einem einzigen Faltenpaar versehen ist, ist bei den Appendicularien vorhanden. Der Eingang des Darmes ist hier zu einer Kiemenhöhle geworden, auf deren Grunde zwei wimperumsäumte Oeffnungen symmetrisch zur Mundöffnung gelagert sind. Das Atemwasser wird mit dem Munde aufgenommen und durch die Spalten der Spiracula nach außen befördert. Die mit einströmenden Nahrungsteilchen gelangen dann direkt in den Darmkanal, so daß die Atmung die Nahrung mit vermittelt. Die Larven der Ascidien haben eine Zeitlang ein ganz ähnliches Spaltenpaar, die aber nicht direkt nach außen münden, sondern in einen den Atemsack umgebenden Binnenraum, den sogenannten Peribranchialraum. Nach und nach entstehen dann immer mehr Spaltenpaare, so daß die ganze Atemhöhle schließlich zu einem Gitterwerk (Fig. 17 kd) umgewandelt wird.

Ventral in diesem Kiemkorb liegt die sogenannte Hypobranchialrinne (s), die eine bewimperte Furche vom Munde bis zum be-

ginnenden Darme darstellt. Diese Rinne dient hauptsächlich dazu, die Nahrung zum Darme hinzuleiten, so daß der Kiemenkorb sich gewissermaßen in einen

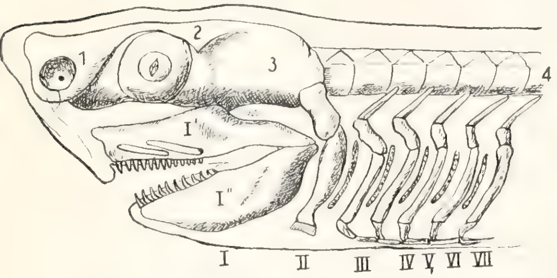


Fig. 18. Schädel und Visceralskelett eines Haifisches in Umrissen gezeichnet. 1 nasaler, 2 orbitaler, 3 auditiver Abschnitt des Schädels, 4 Wirbelsäule. I bis VII erste bis siebente Visceralspange, I Kieferspange, (I' Palatoquadratum mit aufliegenden Lippenknorpeln, I'' Mandibulare) II Zungenbeinspitze, III bis VII 1. bis 5. Kiemenspange; zwischen diesen sind die Kiemenspalten angedeutet. (Aus Hesse-Doflein, Tierbau und Tierleben).

dorsalen respiratorischen Abschnitt und einen ventralen Darmteil gliedert. Die Ableitung der Hypobranchialrinne ist ziemlich schwierig, am leichtesten lassen sich wohl noch Beziehungen zu Balanoglossus finden.

Die Verknüpfung des Anfangsteils des Darmkanales mit dem respiratorischen Apparat wird nun bei den Wirbeltieren eine allgemeine Einrichtung.

Stets werden bei allen eine Reihe von Schlund- oder Kiemenspalten angelegt (Fig. 18), von denen bei den Fischen die letzten vier als Kiemenöffnungen dienen. Das Atemwasser wird also auch hier wie bei den Tunicaten vom Munde aufgenommen und durch die Kiemenspalten entleert. Die Mundhöhle indessen gewinnt durch die Ausbildung des Schädels eine größere Selbständigkeit. Bei den terrestrischen Vertebraten werden jene Kiemenspalten ebenfalls angelegt, später aber teils rückgebildet, teils zu anderen Organsystemen verwandt. Aber auch hier tritt der Darmkanal in Beziehung zur Respiration, insofern als auch die Lungen sich als Ausstülpungen aus dem Darme herleiten.

β) Mundhöhle der Vertebraten. Viel mehr als bei allen anderen Tieren stellt der Darmkanal der Wirbeltiere eine Einrichtung dar, die durch eine Reihe von Hilfsapparaten unterstützt, sowohl der Verdauungstätigkeit zugute kommt als auch den Zweck hat, die Nahrung aufzunehmen und zu zerkleinern. Ein großer Teil dieses Apparates ist in der Mundhöhle gelegen, die dadurch ein ganz charakteristisches Gepräge erhält. Wenn wir von den parasitischen Cyclostomen absehen, so haben wir überall in der Wirbeltierreihe zunächst als Hilfsapparate Zähne, mehr oder weniger wulstige Lippen als Umsäumung der Mundöffnung, einen muskulösen Apparat zum Bewegen der Nahrung im Munde, die Zunge, die am ventralen Grunde im Munde ihren Ursprung nimmt. Ferner eine Reihe von Drüsen und eine knöcherne Begrenzung des dorsalen Teiles der Mundhöhle, den Gaumen. Alle diese Gebilde weisen eine außerordentlich strenge kontinuierliche Reihe innerhalb der Wirbeltierklassen auf; es wird daher angebracht sein, sie vom phylogenetischen Standpunkt aus zu behandeln. Die Mundöffnung wird bei allen Wirbeltieren von Kiefergebilden umgrenzt, die erst innerhalb der Wirbeltierreihe entstanden sind. Es ist ein meist unbeweglicher Oberkiefer und ein von hinten nach vorn bezw. von oben nach unten beweglicher Unterkiefer vorhanden. Bei primitiveren Fischen, den Haien beispielsweise, leiten sie sich aus den ersten Visceralspangen her (Fig. 18). Der Dorsalteil derselben ist das Maxillare oder Palatoquadratum und Quadratum, der untere dagegen das Mandibulare oder die Cartilago Meckelii. Auf diesen ersten Visceralbogen folgen noch weitere sechs Bögen, die zur Stütze des Kiemenapparates dienen. Sie setzen sich durchweg zusammen aus einem basalen Verbindungsstück, der Copula (Basihyale bezw. die Basibranchialia), auf die jederseits weitere Stücke, das Keratohyale und das Keratobranchiale, folgen. Aus diesen knorpeligen Elementen geht später durch Umwandlungs- und Rückbildungsprozesse der Zungenbeinapparat hervor. Der Kieferapparat erfährt nun mit der weiteren Ausbildung des Schädels mannigfache Umbildungen. Schon bei manchen Selachiern sehen wir, daß zur größeren Festigung des Kieferapparates der vordere Abschnitt des zweiten Visceralbogens, das Hyomandibulare, sich einerseits mit dem Schädel, andererseits mit dem Palatoquadratum verbindet. Aus dem Rest des zweiten Visceralbogens, dem Hyoid, geht der größte Teil des Zungenskeletts hervor. Von den Selachiern an erfährt nun dieses Kieferskelett mannigfache interessante Umwandlungen. Im Unterkiefer bleibt selbst bei höheren Tieren noch ein Rest des Mandibularknorpels in Form des Meckelschen Knorpels erhalten. Die übrigen knöchernen Bestandteile des Unterkiefers bilden sich dann aus Belegknochen. Der Oberkieferapparat der Selachier, das Palatoquadratum, wird schon bei den Teleostiern durch Belegknochen, dem Maxillare und Intermaxillare, ersetzt. Aus dem Palatoquadratum dagegen geht das Quadratum hervor, das bis zu den Vögeln

hinauf die Artikulation für den Unterkiefer darstellt und zuweilen selbst gelenkig mit dem Schädel vermittels des Squamosum verbunden ist. Bei den Säugern dagegen artikuliert der Unterkiefer mit dem Squamosum, während die ursprüngliche Gelenkung mit dem Quadratum in die Gehörknöchelchen übergeht. Durch die gelenkige Verbindung des Unterkiefers mit dem Squamosum wird der Kieferapparat bedeutend stabiler und kann nun erst als eigentlicher Kauapparat in Betracht kommen. Von den Selachiern an kommt es zur Ausbildung von wulstigen Umrandungen dieses Kieferapparates, die als Lippen bezeichnet werden und zum Ergreifen der Nahrung dienen können. Bei manchen Fischen, den Lippenfischen, ist dieser Apparat besonders gut ausgebildet, er kann mit ziemlicher Geschwindigkeit weit vorgestreckt werden, um Beute vom Boden aufzunehmen oder um Pflanzenteile abzupflücken.

Von den Lippen an beginnen die Zähne sich in die Mundhöhle hinein zu erstrecken. Ursprünglich sind sie bei den niedersten Formen dorsal und ventral ziemlich gleichmäßig verteilt und kommen selbst bis in den Schlund hinein vor. Mit der größeren Ausgestaltung des Schädels beginnen sie dann sich nach und nach auf den knöchernen Stützapparat der Mundhöhle zu lokalisieren, um hier eine festere Stütze zu gewinnen. Bei den Säugern sind dann nur noch Zähne auf dem Ober- und Unterkiefer vorhanden, wo sie zur besseren Befestigung in Alveolen stecken.

Die Zähne sind herzuleiten aus den Placoidschuppen, die im Bau vollständig den Zähnen gleichen. Sie tragen einen haken- oder zahnartigen Fortsatz, der an der Oberfläche aus ectodermalem Schmelz (Fig. 19) besteht, im Inneren dagegen enthält er das aus dem Bindegewebe hergeleitete Dentin oder Zahnbein. In der Entwickelung der Selachier .läßt sich direkt ein Ueberleiten (Fig. 19) dieser Hautzähne in die Mundhöhle konstatieren. Durch die Ausbildung der Lippen werden dann die einzelnen Zähne von den Hautzähnen geschieden. Der Zahnwechsel erfolgt hier andauernd, indem immer nachrückende Zahngenerationen die auf dem Kiefer stehenden ersetzen. Tiere mit zeitlebens andauerndem Zahnwechsel bezeichnet man als polyphyodont. Von den Amphibien und Reptilien an sind die Zähne auf die hauptsächlichsten Knochen der Mundhöhle beschränkt. Bei den meisten Reptilien stehen die Kieferzähne noch auf den Kanten der Kiefer und sind nur mit einer kleinen Basalfläche festgewachsen (acrodont). Bei anderen sind sie an der inneren Fläche der Kiefer an einer Seitenfläche angewachsen, so daß die Verbindung eine innigere ist (pleurodont). Bei Krokodiliern endlich und allen Säugern ist die Verbindung der Zähne mit dem Kiefer noch eine festere dadurch geworden, daß sie in Alveolen des Kieferknochens stecken (thecodont). Genaueres über Zähne siehe den betreffenden Artikel.



Fig. 19. Sagittaler Längsschnitt durch das vordere Unterkieferende von Mustelus. Größtenteils nach C. Röse. k Kieferknorpel, e Epithel, e′ Epithelkeimfalte, ps Placoidschuppen der äußeren Haut, z Zähne, p Pulpa.

Die dorsale Begrenzung des Mundes oder der Kopfdarmhöhle wird als Gaumen bezeichnet. Wir sehen an diesen Teilen des Mundes mannigfache Veränderungen sich vollziehen, die teils ihre Ursache in der Anpassung an die zu bewältigende Nahrung haben, teils mit der Atmung in Zusammenhang stehen. Bei den Fischen und Amphibien wird der Gaumen einfach von den Knochen der Schädelbasis gebildet. Mit der Ausbildung des Geruchsorganes treten dann tiefeingreifende Umgestaltungen der Mundhöhlendecke ein. Die Nasenhöhle tritt bei eintretender Lungenatmung mit der Mundhöhle in Verbindung. Zunächst ist diese Verbindung eine äußere Rinnenbildung, die sich dann, wie es bei den Amphibien der Fall ist, zu einem Kanal schließt, der hinter der Oberlippe in die Mundhöhle einmündet. Die Mündungen dieser primitiven Nasen-Rachengänge werden als Choanen bezeichnet, die von den Reptilien

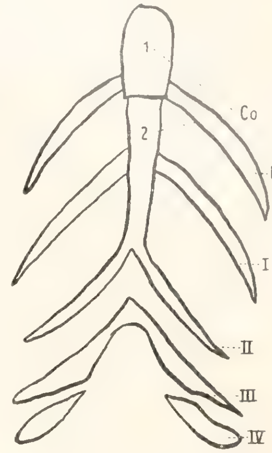
an immer höhere Ausgestaltungen erfahren. Sie stellen bei diesen sehr verschiedene Grade der Vervollkommnung dar.

Im Prinzip münden die Choanen immer in eine Mulde des Craniumbogens ein. Eine Kommunikation mit der Kehlkopföffnung wird nun vermittels der Zunge erreicht, indem diese sich mit einer dorsalen, muldenförmigen Fläche an die Mulde des Mundhöhlendaches anlegt und so einen Kanal bildet, der eine direkte Kommunikation zwischen den Choanen und dem an der Wurzel der Zunge liegenden Aditus laryngis darstellt. So tritt also die Mundhöhle mit in den Dienst der Luftatmung. Durch Faltenbildungen, die durch das Os palatinum oder Gaumenbein gestützt werden, kommt es nun zur Verlängerung der Nasen-Rachengänge, die so immer mehr nach hinten zu verlagert werden. Bei den Säugetieren ist diese Abgrenzung der Nasengänge durch die Ossa palatina und ausnahmsweise die Pterygoidea (Cetaceen) vollständig durchgeführt. Jedoch gelangen zur völligen Abgrenzung auch Weichteile zur Verwendung am hinteren Rande des harten Gaumens. Es ist dieses eine Querfalte der Schleimhaut, die den weichen Gaumen, Palatum molle oder Velum darstellt. Durch dieses Velum wird dann der Kopfdarm in einen vorderen Abschnitt, die Mundhöhle, und einen hinteren, den Pharynx, eingeteilt. In diesen münden noch von den Gehörorganen her die Eustachischen Tuben ein. Diese Grenzfalte senkt sich bogenförmig gestaltet zur Zunge herab, wodurch ermöglicht wird, daß die Epiglottis des Kehlkopfes, die sich an die Hinterseite des Velums anlagert, beim Atmen den Pharynx der Mundhöhle gegenüber abschließt. Auf diese Weise wird der Atemgang mit dem Nasengang verbunden. Bei den katarrhinen Affen verdickt sich die Mitte des Velums zum herabhängenden Zapfen oder Uvula.

Die Zunge ist aus dem Bedürfnis heraus entstanden, die Nahrung in der Mundhöhle zu bewegen und sie in die Speiseröhre überzuführen. Bei den Fischen ist eine eigentliche Zunge noch nicht vorhanden. Für die Bewegung der Nahrung im Munde dienen hier Teile des Kiemenskeletts, die gegeneinander verschiebbar sind.

Auf der vordersten Copula, dem Verbindungsstück zwischen den Spangenhälften des zweiten Schlundbogens, befindet sich indessen schon ein mehr oder weniger gut ausgeprägtes Polster, das den Ursprung der Zungenbildung innerhalb der Wirbeltierreihe darstellt. Mit dem Aufhören der Kiemenatmung gewinnt die Zunge immer mehr an Bedeutung, ihr Stützapparat leitet sich her aus dem Hyoidbogen und den ersten beiden Branchialbogen (Fig. 20). Die Basalstücke dieser Bogen, von denen die beiden Branchialbogen (I, II) in bezug auf ihre Basalstücke meistens nur in Rudimenten herangezogen werden, bilden den medianen Stützknorpel der Zunge, die Copula, während die

Fig. 20. Der Hyo-Branchialapparat der Larve von Ichthyophis glutinosus. Nach P. und F. Sarasin. 1, 2 Co erste und zweite Copula, H Hyoid, I, II, III, IV erster bis vierter Kiemenbogen.



lateralen Spangen die Zungenbeinhörner bilden. Die Funktion der Zunge ist bei den terrestrischen Vertebraten eine außerordentlich mannigfache. Sie wird zum Organ des Geschmackes, dadurch, daß sich die Geschmacksbecher auf ihr konzentrieren. Bei den höheren Vertebraten kommt es außerdem zu einer Herausbildung von verschiedenartigen Papillen auf der Zunge, an derem Grunde Drüsen ausmünden und wo zum großen Teile auch die Geschmacksbecher gelegen sind. Eine wichtige Aufgabe hat die Zunge dadurch erlangt, daß sie zum Ergreifen der Beute verwandt wird, wie das bei einer Reihe verschiedenster terrestrischer Vertebraten der Fall ist.

So kann häufig die Zunge aus dem Munde herausgeschleudert werden und zum Erfassen kleiner Beutetiere dienen. Derartige Fangzungen kommen bei Spelerpes und den Fröschen vor. In der Ruhelage ist die Zunge bei diesen Tieren mit dem vorderen Ende nach hinten umgeklappt. Durch Kontraktionen des Musculus genioglossus wird sie nach vorn aus dem Munde herausgeschleudert, und da sie mit einem klebrigen Sekret bedeckt ist, haften die betroffenen Beutetiere an ihr fest. Auch bei den Chamäleons (Fig. 21), den Spechten, Kolibris, Echidna, Manis, Orycteropus und einigen anderen Tieren kann die Zunge sehr weit aus dem Munde herausgestreckt werden und zur Ergreifung der Beute dienen. Hier ist es indessen das Zungenbeinskelett mit seinen Muskeln, welches die Zunge aus dem Munde herausbewegt. In der Ruhelage befindet sich die Copula mit den Zungenbeinhörnern in einem spitzen Winkel nach hinten zu. Soll nun die Zunge herausgestreckt werden, so werden die Zungenbeinhörner um ihr freies Ende gedreht, so daß die Copula vorgestoßen und der ganze Apparat gestreckt wird. So ist z. B. die Mechanik

bei den Chamäleons, bei den Spechten dagegen sind die Zungenbeinhörner außerordentlich lang und biegen sich um das Hinterhaupt herum bis in die obere Schnabelspitze hinein. Beim Ausstoßen der Zunge gleiten die Zungenbeinhörner zurück und schieben so die Zunge nach vorn.

Erwähnt seien jetzt noch eine Reihe von Drüsen, die mit der Mundhöhle in Beziehung stehen. Es sind das die allgemein als Speicheldrüsen bezeichneten Gebilde, die schon bei den Wirbellosen Erwähnung fanden. Derartige Drüsen gelangen erst bei den terrestrischen Wirbeltieren zur vollen Ausbildung. Sie haben hier die Aufgabe, die Nahrung schlüpfrig und gleitend zu machen. Bei den Säugern übernehmen sie dann auch die Lieferung eines verdauenden Sekretes. Bei den Fischen sind demgemäß komplexe Speicheldrüsen nicht vorhanden. In der Mundschleimhaut befinden sich nur Becherzellen. Von den Amphibien an kommen jedoch eine Reihe von Drüsen vor, die als Zungendrüsen, Unterzungendrüsen, Lippendrüsen und Gaumendrüsen bezeichnet werden. Bei den Reptilien sind diese Drüsen etwas weiter ausgebildet, zeigen indessen noch keine Besonderheiten gegenüber den Amphibien. Bei den Vögeln dagegen finden wir rückgebildete Verhältnisse vor; während bei den Säugetieren neben mukösen Drüsen noch seröse Speicheldrüsen vorhanden sind, die ein diastatisches Ferment absondern, das Stärke in Zucker verwandelt. Daneben gibt es noch gemischte Drüsen, die imstande sind, beiderlei Sekrete zu liefern. Es sind stets drei bis vier Paar größere Munddrüsen vorhanden, nämlich die in der Ohrgegend gelegene Parotis, die Submaxillaris, die zwischen Zungenbein und Wirbelsäule liegt, ferner endlich die Sublingualis oder Unterzungendrüse, von denen ein oder zwei Paar vorhanden sein können. Daß bei den Schlangen diese Drüsen als Giftdrüsen Verwendung finden, sei hier nur erwähnt.

4b) Magen und Darmkanal der Tiere mit vollständigem Darmtractus. Bei allen Metazoen, die einen vollständigen Darmkanal mit Mund und After besitzen, stellt der Tractus intestinalis ein mehr oder weniger geschlungenes Rohr dar, das von vorn nach hinten den Körper durchzieht. Im einfachsten Falle liegt dieses Rohr in der Achse des Körpers, bei den meisten Tieren jedoch haben wir wenigstens eine Sonderung, die sich gewöhnlich durch besondere Dicke der Wandung und vergrößertes Lumen auszeichnet, es ist das der Magen, der gewöhnlich im vordersten Teil des Darmkanals gelegen ist, wodurch der Oesophagus mit dem Pharynx und der Mundhöhle in Verbindung steht. Auf den Magen folgt dann der Dünndarm, der endlich durch das Rectum oder den Enddarm durch den After nach außen mündet. Im allgemeinen kann man sagen, daß der Magen die eigentliche Aufgabe der Verdauung hat, der Dünndarm jedoch mehr der Resorption der Nahrungssäfte dient. Um die Funktionen sowohl des Magens wie auch des Dünndarms zu erhöhen, treten Differenzierungen ein, die teils in drüsigen Anhängen bestehen, die wir als Verdauungsdrüsen (Leber, Pancreas, Pylorus oder Chylusanhänge) bezeichnen werden, teils aber eine Vergrößerung der resorbierenden Fläche bezwecken, wie wir sie im Dünndarm durch Schlingenbildung und durch Faltenbildung innerhalb des Kanales angebahnt sehen.

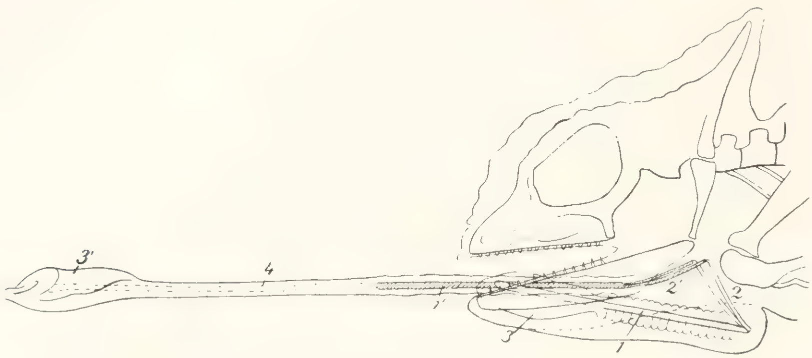


Fig. 21. Schema des Vorschnellens der Zunge beim Chamaeleon. Das Zungenbein mit seinem Körper und den Hörnern 2 geht in die schraffierte Lage 1'2' über; dabei wird der Kolben 3 nach 3' vorgeschleudert und reißt die in der Ruhelage gefältelte Scheide mit, die im Inneren den Hohlraum 4 zeigt. Nach Hesse.

a) Evertebraten. Es sei nun kurz auf Speiseröhre, Magen, Darmkanal eingegangen. Die ersten beiden Gebilde zeigen oft eine Reihe von Eigenheiten, die als eine Anpassung an die jeweiligen Lebensverhältnisse zu deuten sind. Bei den niederen

Würmern und selbst bei den Anneliden ist oft noch keine eigentliche Sonderung in einen Magen vorhanden. Es kann jedoch dafür sowohl bei den afterlosen Plathelminthen wie auch bei den Anneliden zu einer Reihe von Aussackungen am Mitteldarm kommen, die als Ramifikationen bezeichnet werden und eine Vergrößerung der Oberfläche zur Aufgabe haben. Bei den Anneliden ist außerdem der Darmkanal entsprechend der Ringelung des Körpers durch die Dissepimente etwas eingeschnürt und daher wie das Tier selbst segmental gegliedert. Eigentliche Windungen des Darmkanals kommen noch sehr selten vor. Bei den Oligochaeten kombinieren sich diese segmentalen Sonderungen zu morphologisch und histologisch differenten Strecken, die in der vorderen Körperregion den Muskelmagen herausbilden. Dieser Muskelmagen (Fig. 22) ist durch eine außer-

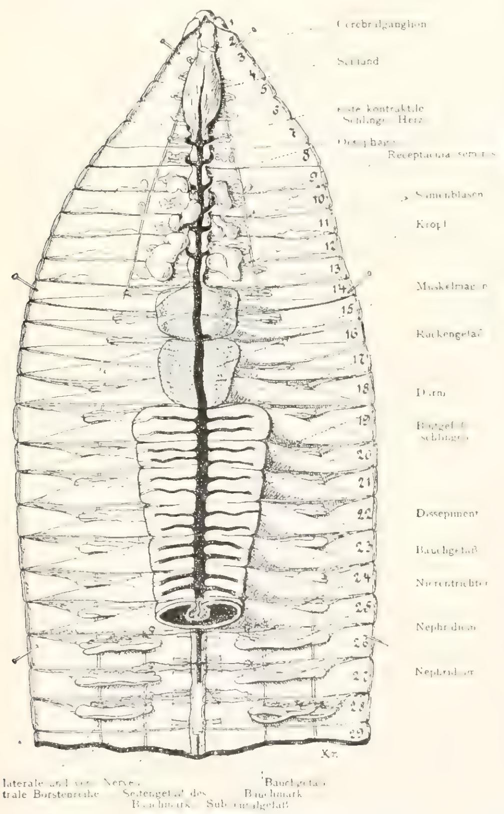


Fig. 22. Anatomie vom Regenwurm. Nach Kükenthal.

ordentlich starke Entwickelung der Ringmuskellage ausgezeichnet. Bei den nahe verwandten Hirudineen ist es zu einem derartigen Muskelmagen nicht gekommen, wir bezeichnen daher den Abschnitt vom Oesophagus bis zum Beginn des Enddarmes als Magendarm oder Chylusmagen.

Bei den niederen Würmern ist der Darmkanal direkt in das Mesenchym eingebettet. Im allgemeinen lassen sich im Epithel des Darmkanales Nährzellen und Drüsenzellen (Fig. 23b) unterscheiden, von welchen letztere als Eiweißzellen zu deuten sind. Ge-

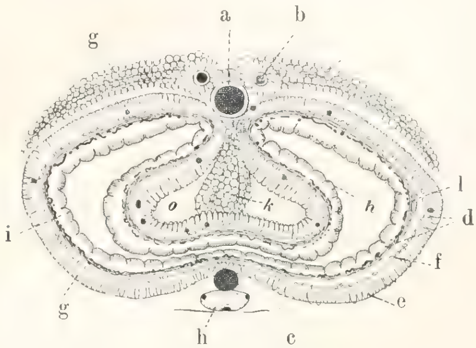


Fig. 23a. Lumbricus, Querschnitt des Darmes mit der Typhlosolis. a Rückengefäß, b Durchschnitt der Gefäßschlingen, welche das Rückengefäß mit dem Bauchgefäß verbinden, c Bauchgefäß, d Darmwand, e Ring-, f Längsmuskelschicht, g Chloragogenschicht, h Epithel, i Darmhöhle, k Gefäß mit Chloragogenzellen in der Typhlosolis, h Bauchstrang, o Höhle der Typhlosolis. Nach Claparède. Aus Vogt und Yung.

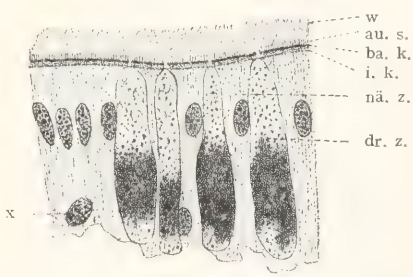


Fig. 23b. Eisenia rosea, Stück des Enteroderms. nä. z Nährzelle, dr. z Drüsenzelle, x Lymphzelle (?), w Wimpern, au. s Außensaum, ba. k Basalkörner, i. k innere Körner.

wöhnlich wird das Entoderm mit einer dünnen Grenzlamelle von dem Bindegewebe abgegrenzt. Die Verdauung ist eine intrazelluläre (Metschnikoff) und wird von den Nährzellen besorgt. Diese Nährzellen haben bei manchen Plathelminthen bezeichnenderweise noch die Fähigkeit, vermittels Pseudopodienbildung die Nahrung zu umfließen. Der verdauliche Teil der Nahrungsstoffe wird assimiliert, das Unverdauliche dagegen wird wieder in das Darmlumen abgegeben. Diese Verhältnisse sind noch ganz denen der Coelenteraten ähnlich. Die Eiweißzellen sind gewöhnlich bei den Plathel-

minthen von kolbiger Gestalt und etwas weniger lang als die Nährzellen. Das Epithel der Nemathelminthen ist ungleich unregelmäßiger gebaut und besteht aus hohen zylindrischen Nährzellen, die einen regelmäßigen distalen Stäbchensaum besitzen. Bei den Nemertinen sind statt dieses Stäbchensaumes Wimperzellen vorhanden, die auch bei den Polychaeten und Oligochaeten vorkommen. Bei fast allen höheren Würmern zeigt der Darm eine Einstülpung in der dorsalen Längsachse, die als Typhlosolis bezeichnet wird, und auch bei Lamellibranchiaten vorkommt.

Bei den Mollusken treffen wir schon wesentlich höher differenzierte Zustände an. Immer ist hier schon eine gut ausgeprägte Erweiterung, die wir als Magen bezeichnen, vorhanden. Eine Besonderheit zeigt der Magen der Lamellibranchiaten insofern, als in diesem ein gallertartiges Absonderungsprodukt eines röhrenartigen Blindsackes, der sogenannte Kristallstiel, hineinragt, dessen Substanz eiweißartig ist und vielleicht ein Ferment enthält. Die Bedeutung dieses Organes ist noch strittig. Bei allen Mollusken münden in den Magen zwei sackartige Anhänge ein, die als Leber bezeichnet werden und wahrscheinlich das

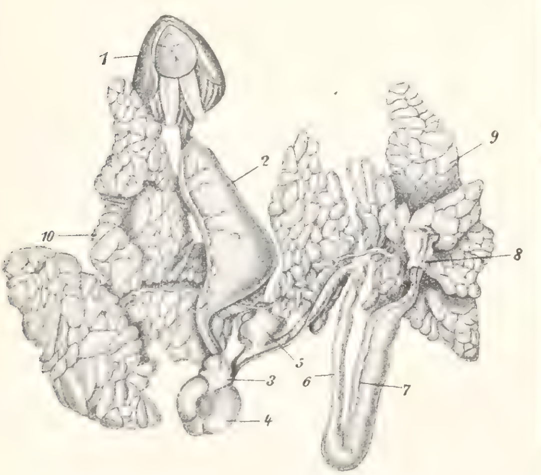


Fig. 24. Darmkanal von Nautilus pompilius. Nach Haller. Aus Lang. Die einzelnen Teile auseinandergelegt, der Enddarm nach dem äußeren Lappen der rechten Leberhälfte gebracht. 1 Pharynx, 2 Kropf, 3 Drüsenmagen, 4 Muskelmagen, 5 Magenblindsack, 6 Dünndarm, 7 Blutgefäße, 8 Enddarm, 9 rechte Hälfte, 10 linke Hälfte der Verdauungsdrüse.

Verdauungssekret liefern. Bei den Schnecken ist außerdem noch ein erweiterter Darmteil, ein Vormagen oder Kropf vorhanden, auf den erst der etwas weiter zurückliegende Magen folgt. Sehr weit differenzierte Zustände treffen wir bei den Cephalopoden an. Auch hier ist vor dem Magen ein Kropf vorhanden. Der Magen selbst ist in eine Reihe von Abschnitten gegliedert, die bei Nautilus in der Vierzahl (Fig. 24) vorhanden sind. Der vorderste ist ein Drüsenmagen mit weicher Wandung, der allmählich in einen muskulösen Teil übergeht, aus diesem führt ein enger Abschnitt in einen ovalen Sack mit quergefalteter Schleimhaut. In diesen vierten Magenteil münden die beiden großen Lebern ein. Die Dibranchier besitzen dagegen nur zwei Magenabschnitte.

Die Mollusken haben im allgemeinen einen ziemlich langen, oft geschlängelten Dünndarm. Bei den Cephalopoden mündet mit dem Enddarm auch der Tintenbeutel mit dem After nach außen, der den Enddarmdrüsen mancher Gastropoden homolog ist und wohl ursprünglich eine Hautdrüse war. In bezug auf die histologische Struktur des Darmkanals der Mollusken hat man zwischen dem Epithel des Dünndarms, des Magens und der Leber zu unterscheiden. Im Magen und Dünndarm finden sich Nährzellen und vor allem im Magen auch Schleimzellen vor. In der Leber (Fig. 25) kommen

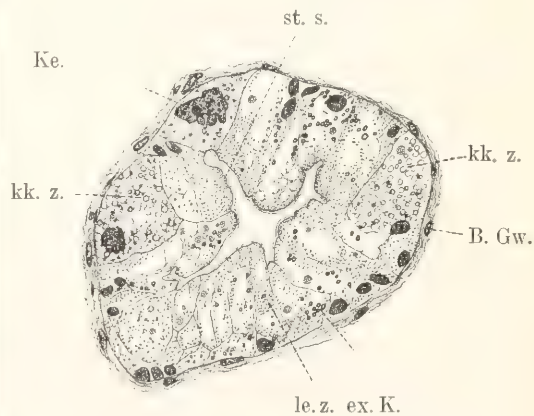


Fig. 25. Helix pomatia, Querschnitt eines Lebertubulus, le. z Leberzelle, ex. K Exkretkörner, kk. z Kalkzelle, Ke polymorpher Kern einer solchen, B. Gw Bindegewebe, st. s Stäbchensaum.

nur zwei Arten von Zellen vor, von denen die einen als Leberzellen (le. z), die anderen als Kalkzellen (kk. z) zu bezeichnen sind. Die Verdauung ist auch bei den Mollusken noch eine intrazelluläre. Es kommen in der Hauptsache wiederum Nährzellen und Schleimzellen (Becherzellen) vor. Besonders stark ist bei den Nährzellen der Wimperapparat ausgebildet. Die Leber läuft in eine Menge Tubuli aus, die von einem einschichtigen papillenartig vorgewulsteten Epithel

ausgekleidet sind. Es kommen die vorerwähnten Leberzellen neben den Exkretzellen und Kalkzellen vor. Die Leberzellen produzieren die sogenannten Leberkörnchen und besitzen nutritorische Funktion, da sie Fette und andere durch den Mund eingeführte Nährstoffe zu resorbieren vermögen. Die Exkretzellen bilden im reifen Zustande runde Blasen, die große Exkretballen enthalten (Fig. 25 ex. K). Durch Platzen der Vakuolen werden Exkretballen in das Lumen der Leber entleert. Die von Barfurth entdeckten Kalkzellen produzieren phosphorsauren Kalk.

Das Charakteristische des Arthropodendarmkanals (Fig. 26 a, b), der jetzt noch

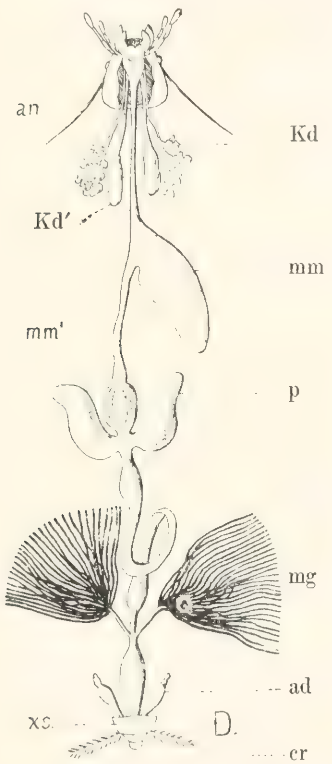


Fig. 26a. Darmkanal von Gryllotalpa vulgaris. ad Analdrüsen, an Antenne, kd, kd_1 Kieferdrüsen, mm Mitteldarmerweiterung, p Coeca, mm′ Muskelmagen, mg Malpighische Gefäße, cr Cerci.

kurz skizziert werden soll, überhaupt ist, daß die aus dem Ectoderm sich ableitenden Abschnitte, die oft ganz beträchtlich sein können, mit einer chitinigen Intima ausgekleidet sind. Bei den Arthropoden sind häufig zweierlei Gebilde vorhanden, die beide als Magen bezeichnet werden, nämlich der Kaumagen und Chylusmagen. Der Kaumagen (Fig. 27) stellt eine Differenzierung des Vorderdarms dar und ist hier als eine äußerlich erkennbare Erweiterung nachzuweisen. Die Wandung dieses Abschnittes zeigt eine Anzahl dicker Chitinleisten und -zähne, die von der Muskulatur

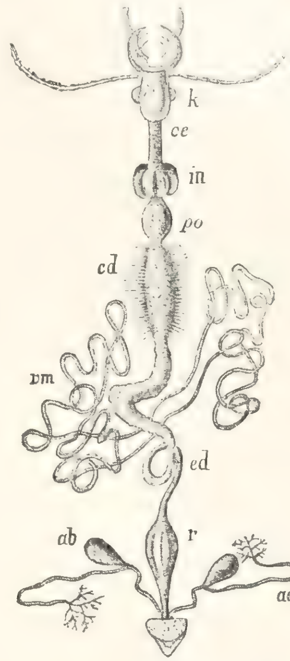


Fig. 26b. Darm von Carabus auratus. Nach L. Dufour. k Kopf, oe Oesophagus, in dessen zweiter Abschnitt, po Vormagen, ed Drüsenmagen, vm Malpighische Gefäße, ed Enddarm, r Rectum, ad Analdrüsen.

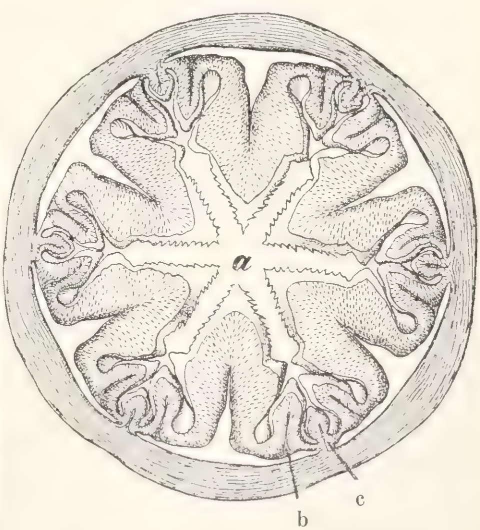


Fig. 27. Querschnitt durch den Kaumagen von Locusta viridissima. a Zahn der mittleren Serie des Interradius, b Zahn einer der seitlichen Serien, c Längsleiste. Nach Wilde.

der Darmwand gegeneinander bewegt werden und so die aufgenommene Nahrung zerreiben. Bei den verschiedenen Abteilungen der Arthropoden sind diese Chitinbesätze außerordentlich verschieden und sehr charakteristisch für die einzelnen Species. Auf diesen Muskelmagen folgt der Chylusmagen, der eine Reihe von Cökalanhängen (Fig. 26 a und b) trägt, die als Mitteldarmdrüsen funktionieren und in ihrer Zahl sehr variabel sind. Bei den Crustaceen können sich diese Drüsenschläuche zu voluminösen paarigen Massen ausbilden, die als sogenannte Leber bezeichnet werden. Entwickelungsgeschichtlich sind diese Drüsenschläuche als Aussackungen der Mitteldarmwand anzusehen.

Besonders deutlich ist gerade bei den Arthropoden eine Sonderung des Darmkanals im Vorder-, Mittel- und Enddarm ausgeprägt. Vorder- und Enddarm stellen entwickelungsgeschichtlich Einstülpungen des Ectoderms dar und sind daher mit einer chitinigen Intima ausgekleidet, wie auch sonst das Epithel des Körpers. Bei den Entomostraken haben wir die primitivsten Zustände. Der Oesophagus geht hier direkt in einen nach hinten verlaufenden Mitteldarm über, an dem sich häufig schon ein erweiterter Abschnitt, der Magen, von einem hinteren dünneren Abschnitt, dem Dünndarm, unterscheiden läßt. In den ersteren münden die meist paarigen Leberhörnchen ein. Die Malacostraken dagegen weisen zum ersten Male einen Kau- oder Vormagen auf, der als eine besonders differenzierte Abteilung der hintersten Partie des Vorderdarmes anzusehen ist.

Die Decapoden haben in der vorderen Wand des Kaumagens noch zwei eigenartige Gebilde, die als Krebsaugen oder Gastrolithen bezeichnet werden. Diese aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bestehenden Gebilde werden während der Häutung im Kaumagen zermalmt und liefern wahrscheinlich das Kalkmaterial, welches nach der Häutung das Hautskelett wieder festigt. Der Mitteldarm ist bei den Malacostraken kaum entwickelt. Er ist nach Lang gleichsam in der Bildung seiner stark ausgebildeten Divertikel aufgegangen. Das ectodermale Darmrohr, der Enddarm, dagegen ist außerordentlich mächtig ausgeprägt. Die Divertikel oder Leberschläuche des Mitteldarms sind bei den einzelnen Formen der Malacostraken in ihrer Zahl sehr variabel und gewinnen ihre höchste Ausbildung bei den Decapoden. Die Arachnoiden und die Insekten schließen sich in bezug auf den Darmkanal eng an die Crustaceen an. Statt des Kaumagens haben wir bei den Arachnoiden eine Erweiterung des Vorderdarmes zu dem sogenannten Saugmagen, der einen sehr komplizierten Bau zeigt. Auf den Saugmagen folgt dann der Mitteldarm, der große Neigung zur Bildung von Blindschläuchen, namentlich bei den echten Spinnen, zeigt. Der Enddarm mündet bei den eigentlichen Spinnen (Araneen) kurz vor dem After in eine über ihm liegende Mastdarmtasche oder Kloake ein.

Der Darm der Hexapoden zeigt entsprechend der Ernährungsweise ein mannigfaltiges Aussehen. Er ist bei den meisten Fleischfressern sehr kurz, bei den Pflanzenfressern dagegen bildet er oft ein in viele Windungen gelegtes Rohr, das manchmal sechs- bis siebenmal länger als der Körper ist. Wie bei den übrigen Arthropoden zeigt auch hier der Darm eine Gliederung in Vorder-, Mittel- und Enddarm. Der Vorderdarm ist ungemein reich gegliedert. Wenn wir von der Mundhöhle, die schon besprochen war, absehen, so zerfällt er in einen Oesophagus, ferner in einen sackartig erweiterten Vormagen (Fig. 26) (Kropf oder Ingluvies) und endlich in den bei vielen Raubinsekten vorkommenden muskulösen Kaumagen. Der Kropf stellt nicht nur ein Futterreservoir dar, sondern in ihm können sich auch wichtige Verdauungsprozesse abspielen. Er wird bei den Bienen zum Honigmagen, bei den Dipteren zu einer gestielten Blase, die fälschlich als Saugmagen bezeichnet wird, wahrscheinlich aber auch hier als Nahrungsreservoir dient. An dem im Abdomen liegenden Mitteldarm treffen wir oft einen vorderen erweiterten Teil an, der als Chylusmagen bezeichnet wird. Derselbe stellt den wichtigsten Abschnitt des Darmkanals für die Verdauung und Resorption dar. Auf den Chylusmagen folgt der sogenannte Dünndarm, der bei Raubkäfern mit kurzen Divertikeln besetzt ist. Bei der Maulwurfsgrille ist ähnlich wie bei den Decapoden der Mitteldarm fast vollständig reduziert, von ihm sind nur zwei paarige Säcke übriggeblieben, die als Chylusanhänge bezeichnet werden. Am einfachsten ist der Mitteldarm seiner äußeren Gestalt nach bei den Larven der Insekten mit vollkommener Verwandlung gestaltet.

Der Enddarm stellt wieder hauptsächlich ein Organ dar, das im wesentlichen die Beseitigung der Verdauungsrückstände zu besorgen hat. In ihn münden die für die Hexapoden besonders charakteristischen langen fädigen Schläuche ein, die als Malpighische Gefäße bezeichnet werden und als Exkretionsorgane funktionieren. Die Mündung dieser Exkretionsorgane stellt die Grenze zwischen Mittel- und Enddarm dar.

Kurz seien jetzt noch einige Bemerkungen über den histologischen Aufbau des Darmkanals der Arthropoden gemacht. Vorder- und Enddarm sind im Inneren ausgekleidet von einer Chitincuticula, die als Intima be-

zeichnet wird. Auf letztere folgt vom Lumen aus gerechnet eine epitheliale Matrix, darauf Bindegewebe (Tunica propria) und endlich oft recht stark ausgeprägte Ring- und Längsmuskulatur. Der Mitteldarm besteht von innen nach außen gerechnet aus einer Epithellage, deren Elemente aber niemals Chitincuticula besitzen, einer mehr oder weniger entwickelten Bindegewebsschicht, und endlich einer Längs- und Ringmuscularis. Das Mitteldarmepithel ist das eigentliche verdauende Epithel der Arthropoden. Im einfachsten Falle überzieht es in einfacher Lage, ohne Wulst- oder Zottenbildung, die innere Fläche des Mitteldarmes (Bienen- und Wespenlarven). Die einzelnen Zellen sind dann sehr groß und von annähernd kubischer Gestalt. Auch die erwähnten Aussackungen des Mitteldarmes werden dann von der gleichen einfachen Lage von Epithelzellen ausgekleidet. Sehr häufig kommt es aber bei völlig glatter Oberfläche des Darmes zu einer inneren Zotten- oder Wulstbildung (Schmetterlingen, Hymenopteren). Im einfachsten Falle haben wir es hier mit Vertiefungen zu tun, die allseitig von Epithel wallartig umschlossen werden. Das Epithel ist noch überall das gleiche (Dytisciden und Carabiden). Häufig kommt es nun in den erwähnten Aussackungen zu den sogenannten Cryptenbildungen (Fig. 28 K), deren Zellen



K

Fig. 28. Periplaneta orientalis, Epithel des Mitteldarms (Bildung scheinbarer Zotten, mit „Krypten" K). Nach J. Frenzel.

sich leicht von den eigentlichen Epithelzellen unterscheiden. Sehr häufig stellt die Crypte im Schnitt einen spitzbogigen mit der Spitze dem Darmlumen zugekehrten Zellklumpen dar, der aus übereinandergeschichteten platten Zellen besteht. Die Crypte wird vom Epithel überwölbt. Wahrscheinlich haben wir es hier mit Regenerationsherden des Epithels zu tun, denn letzteres wird in manchen Fällen periodisch abgestoßen. Die Zellen des Mitteldarmepithels sind noch dadurch charakterisiert, daß sie einen Bürstenbesatz besitzen, der namentlich bei den Hymenopterenlarven und den Raupen der Schmetterlinge entwickelt ist. Nach Deegener stellt der Stäbchensaum eine Vorrichtung dar, die dazu bestimmt ist, einen Weg für das Austreten des Sekrets offen zu halten, auch dann, wenn der Darminhalt dem Epithel eng anliegt. Das durch den Stäbchenbesatz hindurchtretende Sekret kann so über die ganze Epitheloberfläche gleichmäßig verteilt werden, was für die Resorption von Wichtigkeit ist.

β) Der Darmkanal der Chordaten. Die wichtigsten Vergleichspunkte des vorderen Abschnittes des Darmkanals der Tunicaten mit den Wirbeltieren waren schon erwähnt worden. Der hinter der Atemhöhle gelegene Darmkanal zeigt wenig Differenzierungen. Bei den Salpen ist ein Blindschlauch aufgefunden worden und auch sonst kommen mannigfache drüsenartige Anhangsgebilde vor. Nur bei den Appendicularien tritt der Enddarm zur Körperoberfläche, während bei den Ascidien der After mit der Ausmündung des Peribranchialraumes zur Kloake vereinigt ist.

Wie auch sonst allgemein, so erfolgt bei den Wirbeltieren die erste gesamte Anlage des Darmes aus dem Entoderm und zeigt noch den Gastrulazustand an. Der Gastrulamund geht aber nicht direkt in den Mund über, sondern wird zu einer vergänglichen Bildung. Gegenüber dieser entodermalen Anlage ist nun der ectodermale Anteil sehr schwach entwickelt. Selbst die Mundhöhle ist teils ectodermaler, teils entodermaler Natur, nur die embryonal entstehende Mundbucht, das Stomodäum, ist eine reine ectodermale Einsenkung. Aus dem Entoderm geht nun die gesamte epitheliale Auskleidung des Darmsystems mit den sich daraus sondernden Anhangsgebilden hervor. Zu dieser epidermoiden Wandung kommt nun noch ein mesodermaler Teil hinzu, dessen Ausbildung mit dem hier nicht genauer zu behandelnden Cölom im Zusammenhang steht.

Von der Auskleidung des Cöloms empfängt die äußere Darmwand eine Ueberkleidung, die als Splanchnopleura bezeichnet wird und in Verbindung steht mit der äußeren Wand des Cölomraumes, der Somatopleura. Dadurch, daß die jederseitigen Abschnitte der Splanchnopleura sich dorsal und ventral vom Darm zu einem Septum vereinigen, wird der Darm in der Leibeshöhle aufgehängt. Aus diesen dorsalen und ventralen Septen entsteht das spätere Mesenterium. Nachdem sich dorsal vom Entoderm die Chorda abgeschnürt hat, stellt es zwischen dieser

und dem Mesoderm schon eine primitive Darmhöhle dar, die zunächst noch blind geschlossen ist und erst später unter Vermittelung der Mundbucht nach außen durchbricht. Nach hinten zu führt sie durch den Blastoporus unmittelbar nach außen. Sehr kompliziert sind nun die Bildungsvorgänge, die zu einer Afteranlage führen. Der Blastoporus hat nichts mit der Afterbildung selbst zu tun, sondern schließt sich teilweise. Eine dorsal bestehenbleibende Oeffnung wird beim Schluß der Medullarrinne ins Innere des Embryos einbezogen, so kommt es, daß der Darmkanal vermittels des Canalis neurentericus (Fig. 29c) mit dem Rückenmarksrohr in Verbindung steht. Nach

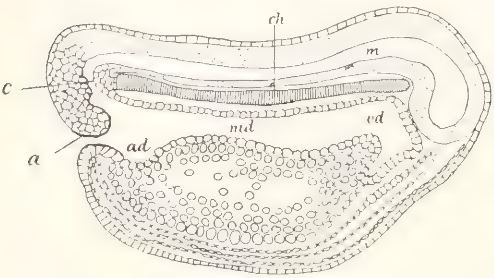


Fig. 29. Längsschnitt eines Embryos von Rana esculenta. Nach v. Erlanger. a After, c Canal. neurentericus, vd, md, ad Vorder-, Mittel-, Afterdarm, m Medullarrohr, ch Chorda.

hinten zu zeigt der Darm eine Ausstülpung in den Schwanz hinein, die als Schwanzdarm bezeichnet wird. Der ursprünglich geschlossene ventrale Abschnitt des Blastoporus bleibt als eine kleine Grube bestehen, die als Aftergrube bezeichnet wird und aus Ectoderm besteht. Aus dem Entodermrohr kommt dieser Grube eine Einstülpung entgegen, worauf es unter Durchbruch der trennenden Zellschichten zur Bildung des Enddarmes kommt (Fig. 29a). Schwanzdarm und Canalis neurentericus bilden sich vollständig zurück. Im mittleren Abschnitt erleidet das Entodermrohr bei Wirbeltieren mit dotterarmen Eiern nur verhältnismäßig geringfügige Umbildungen. Ungleich komplizierter liegen die Verhältnisse dort, wo die Embryonalanlage auf den dotterreichen Eierflächen ausgebreitet ist. Entsprechend den äußeren Faltenbildungen am Embryo kommt es auch zu äußeren embryonalen Falten des Körperentoderms. Vorn und hinten buchtet sich das in Form einer länglichen Rinne abgehobene Körperentoderm in Kopf- und Schwanzanlage bruchsackartig hinein und bildet so Kopf und Beckendarmhöhle, die durch eine vordere und hintere Darmpforte mit der mittleren Darmrinne in Verbindung stehen. Aeußeres und inneres embryonales Entoderm verlieren nun immer mehr die Verbindung miteinander, bis schließlich das äußere Embryonalentoderm mit dem Dotter resorbiert wird.

Das innere embryonale Entoderm dagegen wandelt sich in die definitive Darm-

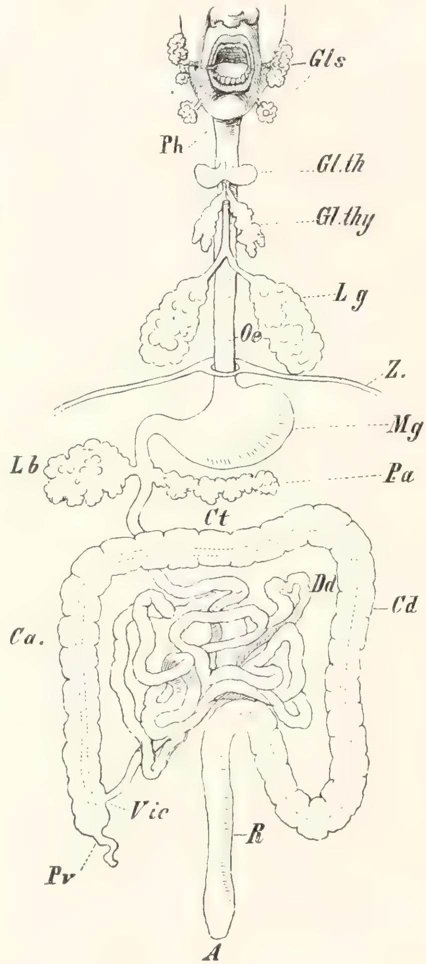


Fig. 30. Schematisches Uebersichtsbild über den gesamten Tractus intestinalis des Menschen. A Anus, Ca Colon ascendens, Cd Colon descendens, Ct Colon transversum, Dd Dünndarm (Mitteldarm), Gls Glandulae salivales, Gl.th Glandula thyreoidea, Gl.thy Glandula thymus, Lb Leber, Lg Lunge, Mg Magen, Oe Oesophagus, Pa Pankreas, Ph Pharynx, Pv Processus vermiformis, R Rectum, Vic Valvula ileocolica, Z Zwerchfell.

schleimhaut um. Die weitere Differenzierung erfolgt dann in der Weise, daß Vorder-, Mittel- und Enddarm sich zu scheiden beginnen. Aus dem Vorderdarm (Fig. 30) gehen die Atmungsorgane, Kiemen sowohl wie Lungen, ferner Schilddrüse (Thyreoidea)

und Thymus, der Oesophagus, sowie ein erweiterter spindelförmiger Sack, der Magen, hervor, der zunächst in der Längsrichtung des Körpers verläuft, später aber namentlich bei höheren Vertebraten (Fig. 30) mannigfache Umlagerungen erleiden kann. Gegenüber dem Mitteldarm grenzt sich der Vorderdarm durch Anlage der großen Darmdrüsen (Leber und Pancreas) ab. Mittel- und Enddarm dagegen sind vorläufig wenig voneinander geschieden. Die weitere Differenzierung des Darmkanals besteht in der Hauptsache in einer bedeutenderen Längenzunahme im Vergleich zur Körperlänge, die zu den mannigfachsten Schlingenbildungen führen kann. Dadurch wird eine größere Ausdehnung desselben und infolgedessen auch eine Vergrößerung der resorbierenden und verdauenden Fläche angebahnt. Auch die in der Mucosa häufig vorkommenden Erhebungen, wie Falten, Zotten und Papillen können zu einer weiteren Ausdehnung dieser resorbierenden Flächen beitragen.

Es seien jetzt kurz die Abschnitte (Fig. 30) des Darmkanals der Wirbeltiere zunächst in morphologischer Hinsicht besprochen. Beim Vorderdarm hat man den Mund- oder Kopfdarm (Cavum oris), den Schlundkopf (Pharynx), den Schlund (Oesophagus) und endlich den Magen (Ventriculus), falls ein solcher vorhanden ist, zu unterscheiden. Die beiden ersten Abschnitte wurden schon eingangs geschildert. Der Mitteldarm stellt in der Regel den größten Abschnitt dar, in seinem Anfangsteil steht er in wichtiger Beziehung zur Leber (Hepar, Jecur) und zur Bauchspeicheldrüse (Pancreas). In der menschlichen Anatomie wird der Mitteldarm als Dünndarm (Intestinum tenue) oder auch als Jejunum und Ileum bezeichnet. Der Hinterdarm wird als Dickdarm, in der menschlichen Anatomie als Colon bezeichnet. Letzterem kann sich noch ein besonderer Abschnitt als End- oder Afterdarm (Rectum) anschließen. Der Enddarm mündet entweder selbständig durch den After oder zusammen mit den Urogenitalkanälen in eine Kloake aus. Zwischen Vorder- und Mitteldarm, sowie zwischen diesem und dem Enddarme findet sich in der Regel eine stärkere Anhäufung der Muskulatur, die als temporäres Verschlußmittel wirkt. Es ist dieses die Valvula pylorica und Valvula ileo-colica. Am Uebergang vom Mitteldarm zum Enddarm ist gewöhnlich noch ein Blinddarm entwickelt, der als Cöcum bezeichnet wird.

Diese Regioneneinteilung ist bei den Cyclostomen noch sehr wenig entwickelt. Man kann eigentlich nur die vordere und hintere Region durch die Mündung des Leberganges unterscheiden. Auch bei den Holocephalen, einigen Teleostiern und niederen Urodelen ist kaum eine vermehrte Differenzierung eingetreten. Bei allen übrigen Wirbeltieren ist die prähepatische Region in Oesophagus und Magen differenziert. Von ersterem ist wenig zu sagen. Seine Länge steht in direkter Beziehung zur Länge des Halses. Abgesehen von einer inneren Längsfaltung zeigt er nur bei einigen Vögeln eine stärkere Differenzierung. Er erweitert sich hier in seiner Mitte zu einem drüsigen Sack, der an der ventralen Seite gelegen ist und verschiedene Formen aufweist. Es ist dies der Kropf oder Ingluvies, der als Nahrungsreservoir dient und bei den Tauben beispielsweise auch ein Sekret absondern kann, das zur Ernährung der Jungen dient.

Der Magen dagegen ist ungleich höher differenziert, in seiner einfachsten Gestalt stellt er eine spindelförmige Erweiterung dar, die in der Achse des Körpers gelegen ist. Man kann an ihm eine vordere und hintere Partie unterscheiden, letztere wird als Pylorus bezeichnet und ist von dem Dünndarm durch die Valvula pylorica abgegrenzt. Die erstere dagegen wird als Cardia bezeichnet und grenzt an den Oesophagus an. Die Bezeichnung Cardia rührt aus der menschlichen Anatomie her, wo dieser Teil des Magens nahe am Herzen gelegen ist. Schon bei vielen Fischen wird der Magen allmählich so verlagert, daß er einen mehr oder weniger großen Winkel zur Körperhauptachse bildet. Die Cardia rückt dann auf die linke Seite, während vom Pylorusteil sich der Dünndarm rechts caudalwärts umbiegt. Gewöhnlich ist der Cardiateil schon von vornherein voluminöser als der Pylorus. Bei den höheren Vertebraten kommt es dann noch zu einer Aussackung am Cardiateil, die als Fundus bezeichnet wird. Die stärkere caudale Rundung wird als große, die konvexe orale als kleine Kurvatur bezeichnet. Die Gestalt des Magens ist im allgemeinen abhängig von der Körpergestalt des Tieres und von der aufgenommenen Nahrung. Lang gebaute drehrunde Tiere (Schlangen, Cyclostomen) haben gewöhnlich einen spindelförmigen Magen. Regional höher differenzierte Tiere dagegen haben einen quergelagerten und modifizierten Magen. Einen eigenartig gebauten Magen haben infolge ihres Körperbaues und der damit bedingten Nahrungsaufnahme die Vögel (Fig. 31) und die Wiederkäuer (Fig. 32). Bei jenen sind die Zähne vollständig rückgebildet, sie müssen daher ihre Nahrung heil herunterschlucken. Wie bei den fliegenden Insekten, so kommt es auch hier nun zur Einrichtung eines Kaumagens, in dem die Nahrung zerkleinert wird.

Die innere Wand desselben ist von einem hornartigen Gebilde ausgekleidet, das als Reiborgan funktioniert. Es wird von dem

Sekret der Magendrüsen gebildet, das erstarrt und zu einer lederartigen hornigen Masse wird. In dem Maße, wie das Reiborgan sich bei dem Gebrauche abnützt,

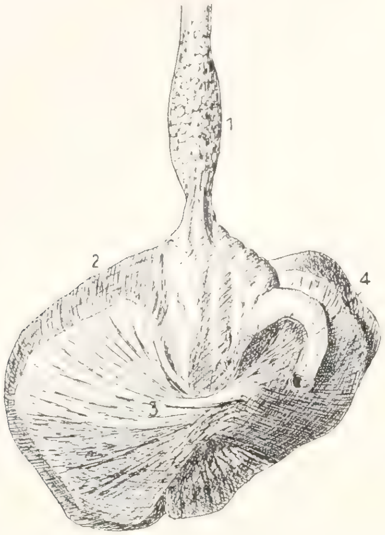


Fig. 31. Magen des Schwanes von der Seite. 1 Drüsenmagen, 2 Muskelmagen, 3 Sehnenplatte, 4 Dünndarm. Nach Hesse-Doflein.

wird es durch die fortdauernde Tätigkeit der Drüsen immer wieder ersetzt. Der Kaumagen stellt den zweiten Abschnitt des Magens dar, vor ihm liegt noch der als Drüsenmagen bezeichnete Abschnitt. Bei Raubvögeln, die weiche Nahrung zu sich nehmen, sind die Wände des Kaumagens dünn und wenig vom eigentlichen Drüsenmagen abgesetzt. Die auskleidende Sekretmasse ist verhältnismäßig weich. Bei Pflanzenfressern und noch mehr bei Körnerfressern stellt der Muskelmagen dagegen einen wohldifferenzierten Abschnitt mit starken muskulösen Wänden dar. Er ist hier linsenartig platt gedrückt. Auf den beiden platten Flächen befinden sich Sehnenplatten (Fig. 31, 3), die in Muskelfasern übergehen, die unter zum Teil spitzwinkeliger Kreuzung zur anderen Seite hinüberziehen. So werden zwei Muskelhalbringe gebildet, deren Zusammenhang an der rostralen und kaudalen Kante des Magens durch je einen dünneren Zwischenmuskel in anderer Faserrichtung unterbrochen wird. Die Funktion des Magens geht in der Weise vor sich, daß die Zwischenmuskeln sich zuerst kontrahieren, wodurch die in ihrem Bereich gelegenen Speisemassen in die eigentliche Magenhöhle geschoben werden. Darauf werden durch gleichzeitige Kontraktion der beiden Hauptmuskeln die Magenwände mit gewaltigem Druck gegeneinander gepreßt und zugleich verschoben. Durch diesen Druck entweichen die Speisemassen wieder in den Bereich der Zwischenmuskeln. Diese Muskelkontraktionen erfolgen in rhythmischer Weise von 20 zu 30 Sekunden. Wie groß die Kraft der Magenmuskeln ist, zeigt ein Versuch von Réaumur, der beim Truthuhn feststellen konnte, daß Eisenröhren, die einer Belastung von 734 Pfund standhielten, im Magen platt gedrückt wurden. Die Wirkung des Magens wird noch durch aufgenommene Steinchen erhöht, die namentlich von Körnerfressern reichlich verschluckt werden. Auch bei Krokodilen ist ein ähnlicher Kaumagen vorhanden und auch bei krokodilähnlichen Teleosauriern glaubt man einen solchen festgestellt zu haben. Die Krokodile nehmen ebenfalls Steine in ihren Kaumagen auf.

Auch bei den Säugern steht der Magen in direkter Beziehung zur aufgenommenen Nahrung. Er ist klein bei den Tieren mit leicht verdaulicher Nahrung, bei den Fleischfressern und Allesfressern, während die Pflanzen- und besonders die Grasfresser einen größeren und komplizierteren Magen besitzen. Es werden hier Nahrungsreservoire aus den dem Magen angrenzenden Schlundteilen gewonnen. Demgemäß besteht dann auch der Magen bei diesen Tieren aus einem drüsenlosen Abschnitt, der mit Schlundepithel ausgekleidet ist und aus einem drüsigen Teil, in dem sich Fundus- und Pylorusdrüsen befinden. Ein Schlundabschnitt tritt regelmäßig auf bei den Nagern, den Huftieren und auch bei allen pflanzenfressenden Känguruhs und Faultieren. Bei Pferd und Esel nimmt der Schlundteil beinahe ein Drittel, beim Nashorn schon etwa die Hälfte ein, während er bei den Wiederkäuern den Drüsenmagen bei weitem an Ausdehnung übertrifft. Der Schlundabschnitt ist hier in verschiedene Abschnitte differenziert, die besondere Funktionen haben. Vom Oesophagus aus ist der erste an Umfang bedeutende Abschnitt, das Rumen (Fig. 32) (Ingluvies oder Pansen). Er dient zur Ansammlung des Futters. Auf ihn folgt ein zweiter Abschnitt, der aus ihm hervorgegangen ist und als Haube oder Netzmagen (g) (Reticulum) bezeichnet wird. Beide stellen eine zusammengehörige Räumlichkeit dar, die als Vordermagen nach Boas bezeichnet wird. Die aus Gras und Blättern aufgenommene unzerkaute Nahrung gelangt bei Wiederkäuern zunächst in diese beiden Abschnitte und wird hier durch einen Gärungsvorgang verdaulicher gemacht, indem die Zellulose in Kohlensäure und Methan gespalten wird. Dadurch werden die in den Pflanzenzellen enthaltenen Eiweißstoffe und Stärke für die Verdauung frei. Der dritte Abschnitt oder Mittelmagen

schließt sich eng an den vorhergehenden an und wird als Psalter (i), Omasus oder Blättermagen bezeichnet. Den Hintermagen bildet die Pars pylorica, der Abomasus (lm)

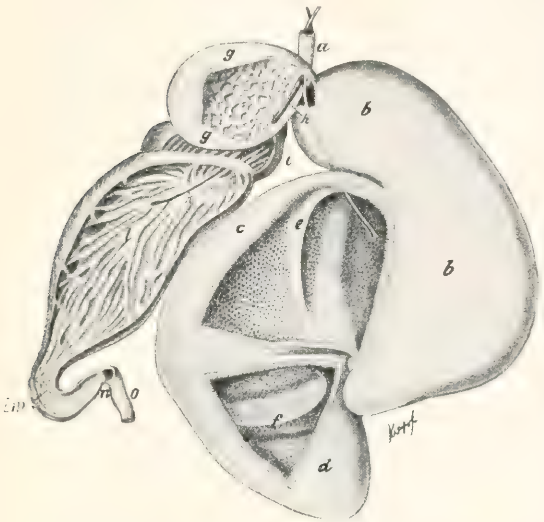


Fig. 32. Magen vom Schaf. a Speiseröhre, bcd Pansen, zwei Falten e und f teilen ihn in die drei Abteilungen bcd; g Netzmagen, h Schlundrinne, i Omasus, k die Oeffnung, welche aus dem dritten Magen in den vierten führt, lm Labmagen, n die Pförtnerklappe, o der Darm. Nach Carus und Otto.

oder Labmagen, dessen Drüsenapparat die bedeutendste Funktion hat. Eine weitere Differenzierung des Wiederkäuermagens ist die Schlundrinne (h), die durch zwei Schleimhautfalten vom Oesophagus und einem Teil des Magens gebildet wird. Sie zieht zum Mittelmagen hin und hat die Aufgabe, diesen zum Oesophagus und zum Vordermagen in ein wechselndes Verhältnis zu bringen, das eine mechanische Vorbedingung für das Zustandekommen des Wiederkäuens darstellt. Die im Pansen durch Gärung zersetzte Nahrung wird nämlich von Zeit zu Zeit in hühnereigroßen Brocken in den Mund zurückbefördert, wird hier „wiedergekäut" und gelangt dann vermittels der Schlundrinne in den Blättermagen.

Die eigentliche resorbierende Tätigkeit übernimmt nun der Dünndarm, der sich von der Valvula pylorica bis zur Valvula coeliaca erstreckt. Im Dünndarm treten nun eine Reihe von Modifikationen auf, die eine Vergrößerung der resorbierenden Oberfläche bezwecken. Sie können im einfachsten Falle aus parallel verlaufenden Falten bestehen, die bei höheren Wirbeltieren noch weiter modifiziert werden können. Dadurch kommt dann schließlich ein System von feinen zylinderförmigen Kegeln zustande, die als Zotten bezeichnet werden, und die namentlich bei den Reptilien, Vögeln und Säugern in ausgiebigem Maße entwickelt sind. Bei den Cyclostomen haben wir eine einzige große dorsale Schleimhautfalte, die an die Typhlosolis der Anneliden erinnert. Bei vielen Fischen, namentlich den Selachiern, wird vermittels dieser Typhlosolis die resorbierende Fläche dadurch bedeutend vergrößert, daß sie sich spiralig aufwindet. Eine weitere Vermehrung der Kapazität des Darmes wird durch Blindschläuche erreicht, die namentlich bei den Teleostiern hinter dem Magen in wechselnder Anzahl entwickelt sind und als Appendices pyloricae bezeichnet werden. Ihre Zahl schwankt zwischen 1 bis 200. Ihre Funktion ist wenig bekannt, doch scheinen sie die gleiche des Darmes zu haben, mit dem sie auch denselben Epithelbelag besitzen. Bei den höheren Tieren, von den Reptilien an, befinden sich am Uebergang vom Dünndarm zum Dickdarm sogenannte Coeca oder Blinddärme, die bei den Vögeln paarig, bei den Reptilien und Säugern dagegen unpaar sind. Die Coeca sind besonders groß bei pflanzenfressenden Vögeln ausgebildet, ebenso bei den herbivoren Nage- und Huftieren. Bei den Pferden kann der Blinddarm 60 cm lang werden. Bei den fleischfressenden Vögeln und Säugern ist der Blinddarm verhältnismäßig kurz, ebenso bei den Primaten, wo außerdem sein Ende zu einem dünnen Abschnitt des eigentlichen Blinddarms, dem Processus vermiformis (Fig. 30), rückgebildet ist, der ein rudimentäres Organ darstellt.

4c) Anhangsdrüsen des Mitteldarms (Leber und Pancreas). Kurz seien jetzt auch die morphologischen Verhältnisse der Anhangsdrüsen des Mitteldarms behandelt, nämlich Leber und Pancreas. Beide stehen entwickelungsgeschichtlich (Fig. 34) im engen Zusammenhang miteinander. Die Leberanlage entsteht stets an der ventralen Darmwandung (Fig. 33 L), wo sie in ihrem

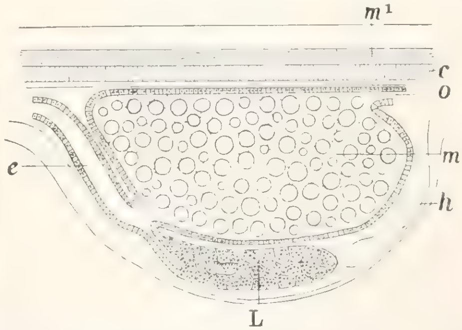


Fig. 33. Medianer Sagittalschnitt des vorderen Rumpfteils einer Acipenserlarve. Nach Balfour. o Oesophagus, m Magen mit Dotterzellen, L Leber, e Darm, m¹ Nervensystem, c Chorda, h Herzschlauch.

vorderen Abschnitt eine längs verlaufende tiefe Ausbuchtung darstellt. Die Anlage zerfällt schon früh in einen vorderen und einen hinteren Abschnitt (Fig. 34a, la, lp). Aus dem ersteren wachsen die zuerst tubulösen Drüsenschläuche der Leber hervor. Durch komplizierte Sprossungserscheinungen verschmelzen diese Drüsenschläuche miteinander und bilden schließlich ein lobulöses Netzwerk, das mit den angelagerten Blutgefäßen des Leberpfortaderkreislaufs später ein enorm an Umfang zunehmendes Leberparenchym darstellt.

Die immer wieder tubulär auftretende Grundform hat sich noch am reinsten bei den Myxinoiden erhalten. Die höheren Tiere dagegen weichen immer mehr davon ab, was seine Ursache in der Ausgestaltung des Pfortaderkreislaufes hat. Die Verschiedenheiten in bezug auf die Morphologie der Leber bei den einzelnen Tiergruppen ist in erster Linie durch die Gestalt der Bauchhöhle und der darin liegenden übrigen Organe bestimmt. Komplizierter wird der Bau noch durch Lappenbildung. Mit dem Darmlumen steht die Leber durch ein oder mehrere Ausführungsgänge in Verbindung (Ductus choledochus, Fig. 34dch, s. Ductus hepato-entericus). Mit der Leber ist stets die Gallenblase (g) (Vesica fellea) vereint, die in morphologischer Hinsicht als ein stark modifizierter Gallengang aufzufassen ist. Mit der Leber ist die Gallenblase durch die Ductus hepatici verbunden und mündet mit dem Ductus cysticus in das Gallenausführungssystem und damit in den Darmkanal ein. Die Leber hat neben den wichtigen Aufgaben, die den Stoffwechsel betreffen (Glykogenbereitung, Harnstoffe usw.), noch die der Gallenbereitung. Die Gallenblase, die als Reservoir für die abfließende Galle dient, fehlt bei vielen Vögeln und Säugetieren, so z. B. bei den meisten Tauben und Papageien, den Kolibris und den Ratiten, unter den Säugern bei den Unpaarhufern, vielen Nagetieren und den Hirschen.

Die Bauchspeicheldrüse (Pancreas) zeigt im allgemeinen den Bau der Speicheldrüsen der Mundhöhle und ist nach A. Oppel als älteste Speicheldrüse der Vertebraten aufzufassen. Die Anlagen des Pancreas (Fig. 34, pd, pv) entstehen als Ausstülpungen des Darmkanals in unmittelbarer Nähe der Mündung des Ductus choledochus. Es ist entweder bei den Selachiern eine einzige dorsale Anlage, oder wie bei den meisten Vertebraten eine dorsale und eine ventrale vorhanden. Die ventrale Ausstülpung tritt dann in enge Beziehung zu der Leber und ihren Ausführungsgängen, indem, gewöhnlich durch den rechten Anlagenkomplex, die Verbindung des Ductus pancreaticus zu dem Ductus choledochus hergestellt wird. Die beiden anderen Anlagen dagegen verlieren ihre Verbindung mit dem Darme, sie verschmelzen mit dem rechten ventralen zu einem einheitlichen Drüsenkörper, dessen Gestalt und Lage außerordentlich variabel ist. In der Regel liegt das Pancreas in der

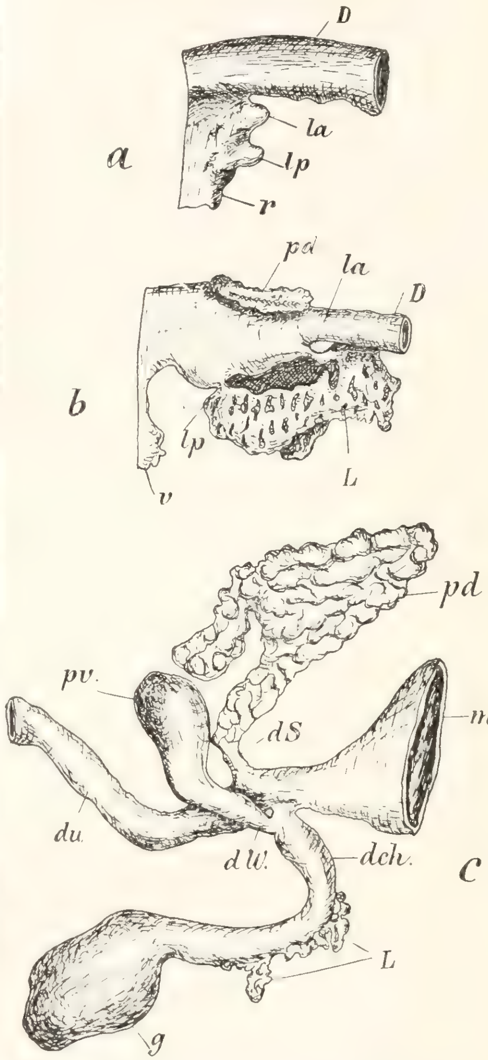


Fig. 34. Frühe Entwickelungszustände der Leber und Pancreasanlage vom Vogel und Säugetier. Nach Hammer. a) Hühnchen vom 3. Tag. D Vorderdarm, la craniales, lp caudales Leberdivertikel, r Darmrinne; b) Plattenmodell eines Mövenembryos, 7 mm lang, D Darm, L Lebertrabekel, la cranialer, lp caudaler Lebergang, pd dorsales Pancreas, v Dottergang; c) dasselbe von einem Kaninchenembryo von 8 mm Länge (11 Tage), m Magen, du Duodenum, L Lebertrabekel, g Gallenblase, dch Ductus choledochus, pd, pv dorsales und ventrales Pancreas, dS Ductus Santorini, dW Ductus Wirsingianus.

Magen-Duodenalschlinge, es kann sich aber, wie es bei vielen Fischen und Nagern der Fall ist, durch das ganze Mesenterium des Darmes diffus verstreuen. (Für die Verhältnisse der Ausführgänge der Leber und Pancreas siehe Fig. 35.)

4d) Die Histologie des Darmkanals der Wirbeltiere nebst Anhangsdrüsen. Der Darmkanal besteht durchweg aus einer Reihe von Schichten, die regelmäßig wiederkehren. Wenn wir von dem Lumen des Rohres ausgehen, so treffen wir zunächst auf die Schleimhaut oder Mucosa, es ist dieses eine weiche feuchte Haut, die aus einem Epithel und aus Bindegewebe besteht. Die Mucosa teilt sich gewöhnlich in die eigentliche Mucosa und die Submucosa, zwischen denen häufig noch eine Muscularis mucosae und seltener ein über der Muscularis mucosae gelegenes Stratum compactum liegt. Darauf folgt eine muskulöse Schicht (Tunica Muscularis), die gewöhnlich aus einer inneren Ring- und einer äußeren Längsschicht glatter Muskelzellen besteht. Die Muskelschicht wird dann von einer Adventitia umhüllt, die oft nur gering ausgebildet ist und gegen das Cölom mit einem Plattenepithel überkleidet ist (Serosa). Diese einzelnen Schichten zeigen einen außerordentlich verschiedenen Bau in den verschiedenen Teilen des Darmkanals. So ist namentlich die Muscularis variabel mächtig in den funktionell verschiedenartigen Teilen des Darmrohres. Die wichtigste Rolle spielt natürlich das Epithel, da diesem die eigentlich verdauende und resorbierende Tätigkeit zukommt. Aus ihm leiten sich auch die mannigfachen Drüsen des Darmkanals her. Im Kopfdarm und im Oesophagus kommt ein mehrschichtiges Plattenepithel vor, das entsprechend seiner ectodermalen Herkunft einem Verhornungsprozesse unterliegen kann und so namentlich zur Bildung der Zungenpapillen beiträgt. Sowohl in der Zunge wie auch im Oesophagus kommen bei höheren Vertebraten regelmäßig kleine Schleimdrüsen vor, die in der Submucosa gelegen sind. Ungleich komplizierter ist die Struktur des Magens und des Dünndarms. Für den Magen läßt sich feststellen, daß die verschiedenen Teile eine ganz verschiedene Struktur aufweisen, namentlich in bezug auf die Drüsen der Mucosa. So gibt es ganz bestimmte Drüsenarten, sowohl in der Fundus- wie auch in der Pyloruszone. Da ferner bei vielen Säugetieren auch in der Cardiazone besondere Drüsen vorkommen, so hat man den Magen auch entsprechend seiner histologischen Struktur in eine Cardia-, Fundus- und Pylorusregion genauer abgrenzen können. Das Epithel des Magens ist im allgemeinen ein flaches Zylinderepithel, das oft den Becherzellen sehr ähnlich ist und Schleim zu produzieren vermag. Der Zelleib besteht aus zwei Teilen, einem basalen und einem der Zelloberfläche zugelegenen Teil. Basal enthält die Zelle den im Protoplasma liegenden Kern, der der freien Oberfläche zu gelegene Teil der Zelle enthält eine schleimähnliche Substanz, die vielleicht dem Mucin nahesteht. In der Mucosa oder der Tunica propria, die aus fibrillärem und reticulärem Bindegewebe und elastischen Fasern besteht, befinden sich außerordentlich zahlreiche Drüsen (Fig. 36 a, b), die man in Fundus- (Fig. 36 a) und Pylorusdrüsen (Fig. 36 b) gliedern kann. Es handelt sich hier um geteilte oder mehrfache Einzeldrüsen, die einzeln oder zu mehreren in grubigen Vertiefungen der Schleimhautoberfläche in die Magengrübchen (b) (Foveolae gastricae) einmünden. Der Mündungsteil wird Hals, der darauffolgende Körper, das blinde Ende Grund genannt. Die Drüsen setzen sich aus der Membrana propria und den eigentlichen Drüsenzellen zusammen.

Die Fundusdrüsen (Fig. 36a) stellen einfache oder verästelte tubulöse Einzeldrüsen dar, sie bestehen aus zweierlei Zellen, den Haupt- (c) und Belegzellen (d). Die Hauptzellen sind sehr zart und vergänglich und haben eine kubische kurz zylindrische Gestalt. Die Belegzellen erreichen meist eine bedeutendere Größe als

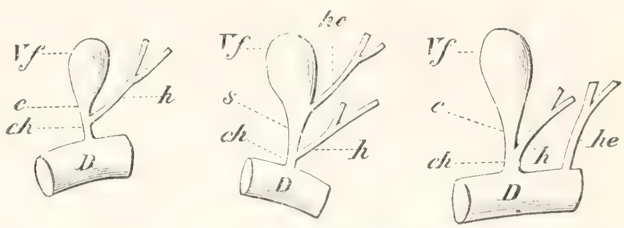


Fig. 35. A. B. C. Verschiedene Modifikationen des Gallenausführungssystems. c und s Ductus cysticus, ch Ductus choledochus, D Duodenum, h Ductus hepaticus, hc Ductus hepatocysticus, he Ductus hepatoentericus, Vf Vesica fellea.

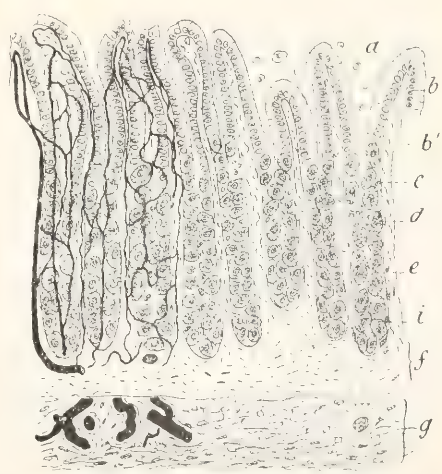


Fig. 36a. Querschnitt durch die Schleimhaut der Labdrüsengegend des Pferdemagens, rechts ohne, links mit Gefäßen. a Schleimbelag, b Oberflächenepithel, c Hauptzellen, d Belegzellen, e Interglandulargewebe mit Muskelkernen und elastischen Fasern, f Muscularis mucosae, g Submucosa, i Basalmembrankerne. Nach Ellenberger und Hofmeister.

jene und sind gewöhnlich von rundlich eckiger Gestalt. Sie färben sich besonders mit Anilinfarben sehr intensiv und sind so sehr leicht nachzuweisen. Physiologisch sollen beide Zellarten

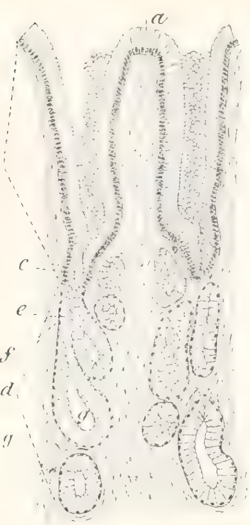


Fig. 36b. Pylorusdrüse vom Hund. Vergrößerung 100mal. Nach viertägigem Hunger. Färbung mit wässeriger Anilinblaulösung; die dunklere Färbung ist durch dunklere Zeichnung der Zellen ausgedrückt. Nach Ebstein. a Epithel der Mageninnenfläche, b Magengrübchen, c unterster Teil der Grübchen (Drüsenausgang), d Pylorusdrüsen, e der obere Teil derselben (Drüsenhals), f der untere Teil derselben (Drüsenkörper), g Lumen der Drüsen.

sich durchaus verschieden verhalten, indem die Hauptzellen das Pepsin, die Belegzellen dagegen die Salzsäure liefern. In demselben Drüsenschlauch gemischt kommen Haupt- und Belegzellen erst von den Reptilien an vor. Ihre Verteilung ist eine durchaus unregelmäßige. Bei den niederen Wirbeltieren und auch den Amphibien ist eine Differenzierung in Haupt- und Belegzellen noch nicht eingetreten.

Eine Reihe von Autoren (Heidenhain, Nußbaum) glauben allerdings, daß die Fundusdrüsenregion des Frosches nur Belegzellen enthielte und nur Säure produziere, im Endteil des Oesophagus dagegen wären die pepsinbildenden Zellen, also die Hauptzellen gelegen. Oppel, der diese Frage kritisch beleuchtet, gibt allerdings zu, daß im Oesophagus Pepsin gebildet werde, jedoch werde im Magen sowohl Pepsin als auch Salzsäure gebildet und die dort vorkommenden Zellen entsprächen nicht den Belegzellen der höheren Vertebraten, sondern Haupt- und Belegzellen zugleich. Dafür würde auch die Ansicht sprechen, daß Haupt- und Belegzellen ineinander übergehen könnten, wie viele Autoren behaupten. Wie jedoch neuerdings nachgewiesen werden konnte (Harms), haben Haupt- und Belegzellen eigene spezifische Regenerationsherde und sind daher auch wohl als durchaus spezifische Elemente anzusehen.

Die Sekretion bei den Belegzellen erfolgt durch ein korbartiges Netzwerk binnenzelliger Sekretkanälchen, das in jeder Belegzelle sich ausbreitet. Den Hauptzellen fehlen derartige binnenzellige Kanälchen, dagegen sind hier kurze zwischenzellige Sekretröhrchen vorhanden.

Die Pylorusdrüsen münden in oft sehr tiefe Magengrübchen ein und sind verästelte alveolotubulöse Einzeldrüsen. Die Zellen sind zylindrisch und haben einen rundlichen, der Zellbasis nahe gerückten Kern. Zur Ableitung des Sekretes sind hier ebenfalls kurze zwischenzellige Sekretkanälchen vorhanden.

Die Schleimhaut des Mitteldarms (Duodenum und Jejunum) (Fig. 37) ist bei den höheren

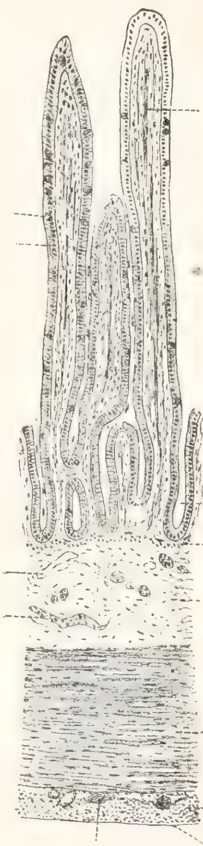


Fig. 37. Felis domestica, Stück des Dünndarmquerschnitts eines jungen Tieres. Nach Schneider. schl. z und stn. z Schleim- und Stäbchenzellen des Enteroderms, mf Muskelfasern der Zotten, Kry Lieberkühnsche Krypte, M. Muc Muscularis Mucosae, Subm Submucosa, Ge Gefäß derselben, Rg. M und Lä. M Ring- und Längsfaserlage der Muskelhaut, End peritoneales Endothel, N_1 Meißnerscher Plexus submucosus, N Auerbachscher Nervenplexus.

Vertebraten in zirkuläre Falten (Kerkring) gelegt, die eine Oberflächenvergrößerung bezwecken. Außerdem sind eine Reihe von Erhebungen und Vertiefungen vorhanden, von denen die ersteren als Zotten bezeichnet werden. Letztere sind die Krypten oder Lieberkühnschen Drüsen (Kry), die als Regenerationsherde des Mitteldarmepithels aufzufassen sind. Die Zotten- und Kryptenbildung bahnt sich, wie erwähnt, bei den Fischen allmählich an. In der Submucosa sind dann noch die sogenannten Duodenal- und Brunnerschen Drüsen vorhanden, die gewöhnlich in den Grund von Darm-

krypten einmünden. Die gesamte Schleimhautoberfläche der Zotten besteht aus wechselnden Mengen von Becherzellen, die eine rundlich-ovale, nicht selten kelchglasähnliche Form haben. Das zwischen den Becherzellen gelegene Epithel ist dagegen zylindrisch und trägt an seiner Oberfläche einen für die Darmepithelzellen charakteristischen bald homogenen, bald feingestreiften Cuticularsaum, der für die Resorption eine Rolle spielt. Dieser gestrichelte Cuticularsaum ist wahrscheinlich als ein rückgebildeter Flimmersaum aufzufassen; so persistiert bei Amphioxus, wie auch bei Protopterus, ein Flimmerepithel zeitlebens und auch bei vielen anderen Fischen und Amphibien ist es noch an manchen Stellen des Darmkanals konstant vorhanden. Im Enddarm fehlen die Zotten vollständig. Die Krypten sind dagegen bedeutend länger entwickelt als im Dünndarm. Besonders auffällig ist die starke Ausbildung der Becherzellen, die vermöge ihrer enormen Schleimproduktion die Defäkation befördern.

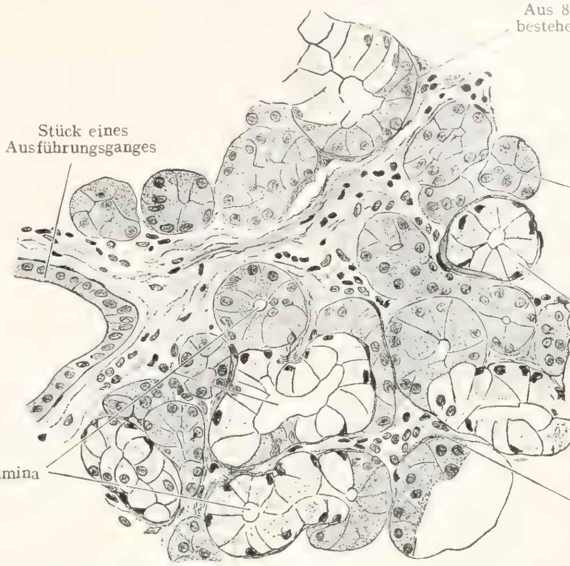


Fig. 38. Feiner Durchschnitt der Gl. sublingualis major des Menschen. Nach Stöhr. 252 mal vergrößert. Der obere Strich von „Lumina" deutet auf einen Querschnitt durch einen großen Halbmond und täuscht so das Bild eines serösen Endstückes vor.

Die drüsigen Anhangsorgane des gesamten Darmes zerfallen in Mundhöhlendrüsen und Mitteldarmdrüsen. Jene treten eigentlich erst von den Amphibien an, also erst bei den terrestrischen Tieren, auf. Sie stellen tubulöse, acinöse oder gemischte Drüsen dar, entsprechend ihrer sich allmählich innerhalb der Wirbeltierreihe steigernden physiologischen Aufgabe. Sie sondern erst nur schleimige Massen ab, später aber auch ein Sekret, das zur Chemie der Verdauung in Beziehung steht. Demgemäß wechselt auch ihr histologischer Charakter, so daß man bei höheren Wirbeltieren typische Schleimdrüsen, seröse Drüsen oder auch gemischte Drüsen (Fig. 38) unterscheiden kann.

Von den Mitteldarmdrüsen hat das Pancreas den einfachsten Bau. Es besteht aus zweierlei Elementen, der offenen Drüse, die zum kleinsten Teile tubulös, zum größten Teile aber alveolär ist (Fig. 39a) und mit einem Ausführungsgang in den Dünndarm einmündet; ferner aus eigenartigen Epithelkörperchen, die als Langerhanssche Insel bezeichnet werden. Die Ausführungsgänge (Ductus pancreaticus [Wirsungi] und Ductus pancreaticus accessorius [Santorini]) sind mit einem einfachen Zylinderepithel ausgekleidet und von Bindegewebe umhüllt. An die größeren Ausführungsgänge schließen sich die kleineren Schaltstücke und endlich die Endstücke an, diese letzteren bilden die Drüsenacini, die aus kleinen kegelförmigen Zellen zusammengesetzt sind. In dem dem Lumen zugekehrten Abschnitte dieser Zellen (Fig. 39b) finden sich stark lichtbrechende Körnchen, die als Cymogenkörnchen bezeichnet werden. Es sind das die Vorstufen des Pancreassekrets,



Fig. 39a. Aus einem Schnitt durch das Pankreas eines Hingerichteten. Nach Stöhr. 400mal vergrößert.

des Trypsins. In dem helleren peripheren Abschnitt der Zelle befindet sich der Kern, außerdem liegt hier zwischen den Sekretfibrillen der Bildungsherd der Sekretkörnchen (Fig. 39b). Eine Eigentümlichkeit des Pancreas repräsen-

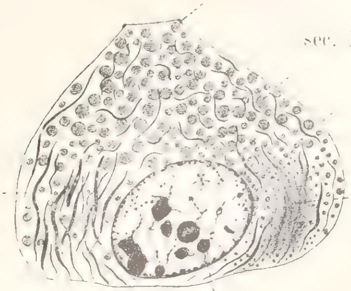


Fig. 39b. Salamandra maculosa, Larve, Pancreaszelle. Nach Schneider. se Bildungsherd der Sekretkörner (sec. k), sec. k_1 reife Sekretkörner, fi Sekretfibrillen, Ke Kern, schs. l. Schlußstück.

tieren auch die sogenannten zentroacinären Zellen. Es sind das platte Elemente, die sich an der Einmündung der Acini in die Schaltstücke in der Begrenzung des Lumens ersterer finden. Die zentroacinären Zellen gehören zum Schaltzellepithel, das sich eine Strecke weit in die Acini vorschiebt.

Die Langerhansschen Inseln (Fig. 39a) stellen dichte Zellhaufen dar, die zwischen den Acini liegen. Die Zellen dieser Gebilde enthalten schwach acidophile Körnchen, einen ellipsoiden Kern und zeigen polygonale Umrisse. Bedeutungsvoll ist, daß sie eine innige Beziehung zu kapillären Blutgefäßen haben. Die Deutung der Langerhansschen Inseln ist kontrovers. Nach neuesten Untersuchungen, nach Mankowski und namentlich Höcke und Fischer sind sie Degenerationsherde von erschöpftem Pancreasgewebe. Nach A. Oppel dagegen stellen sie eine phyletisch ältere einfach geformte Pancreasdrüse dar, also ein Urpancreas, das sich bei sämtlichen Vertebraten, wenn auch nur rudimentär, forterhalten hat und das dem Pancreasähnlichen Organe der Cyclostomen entsprechen würde.

Die Leber stellt eine ursprünglich tubulöse Drüse des Dünndarms dar, in welchem ihr Ausführungsgang, der Ductus hepaticus, einmündet. Dieser tubulöse Bau ist nun allmählich sehr undeutlich geworden, und zwar dadurch, daß das Lumen der sezernierenden Tubuli ein kapillares geworden ist, und daß sich die langen Tubuli vielfach verästeln und miteinander anastomosieren, woraus sich eine netzförmige Verbindung der Kapillaren ergeben hat. Wegen dieses schwer nachzuweisenden Lumens sind die Tubuli als Leberbalken (Fig. 40a) bezeichnet worden. Im Querschnitt werden sie durch 2 bis 4 große Zellen, die Leberzellen, gebildet, die mit breiten Seitenflächen (Fig. 40b) fest aneinander schließen. Auch zwischen den Seitenflächen erstrecken sich feine Fortsätze des Balkenlumens. Die Leberzellen enthalten ein lockeres Gerüst, dessen feine Fäden in der Hauptsache längs angeordnet sind. Der große rundliche Kern liegt an der Seitenfläche an. Die Einlagerungen der Leberzellen, die sich zwischen oder an den Protoplasmafädchen befinden (Glycogenkörnchen, Leberkörnchen, Fettkörnchen), deuten auf die außerordentlich verschiedene Funktion der Leber hin.

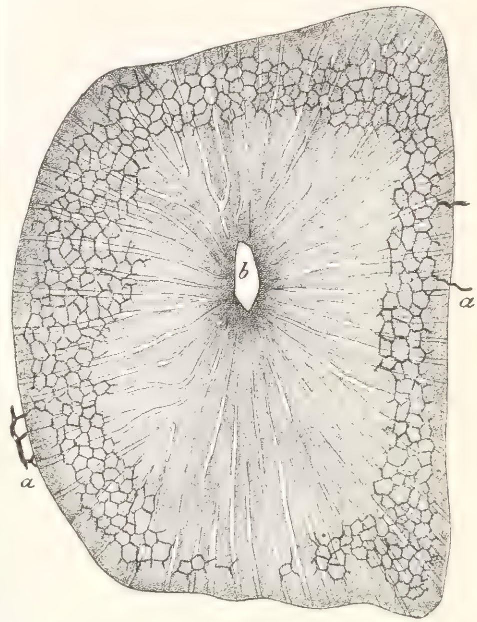


Fig. 40a. Lepus cuniculus, Querschnitt eines Läppchens einer vom Gallengang aus mit Berlinerblau injizierten Leber. a Interlobuläre Gallengänge in Zusammenhang mit dem Gallenkapillarnetz des Läppchens, b Zentralvene. Nach v. Ebner.

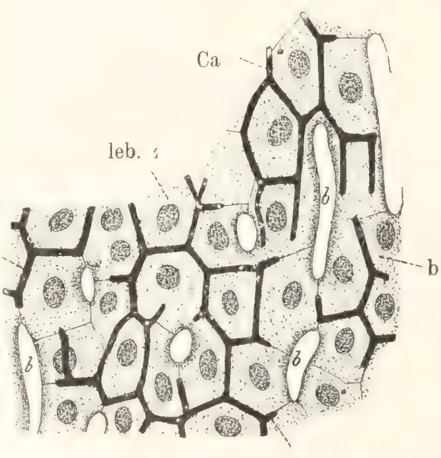


Fig. 40b. Lepus cuniculus, Teil eines Querschnitts eines Leberläppchens. leb.z Leberzelle, Ca Gallenkapillaren, b Blutkapillaren. Nach v. Ebner.

Die Leber setzt sich zusammen aus den Leberläppchen (Fig. 40 b), die schon mit bloßem Auge zu erkennen und durch interlobuläres Bindegewebe voneinander geschieden sind. In jedes Läppchen führt ein Endast des Pfortadersystems, eine Vena centralis hinein, um die sich die Leberbalken radiär herumlegen. Aus diesem Grunde erscheinen die Leberläppchen im Querschnitt als mehr oder weniger strahlige Gebilde.

Der Ductus choledochus, cysticus und hepaticus ist mit einem einschichtigen, zuweilen Becherzellen enthaltenden Zylinderepithel ausgekleidet. Besonders interessant ist das Vorkommen entweder einer einzelnen Wimper oder zahlreicher Wimpern, deren jede einem an der Oberfläche gelegenen aufrechtstehenden Diplochonder entspricht, von dem aus sich basalwärts die Wimperwurzel bis zum Kern verfolgen läßt. Zwischen den Zellen treten deutliche Schlußleisten sehr scharf hervor. In der Gallenblase selbst ist das Zylinderepithel noch höher, es kann ebenfalls Flimmern oder einen dem Darmepithel gleichen Cuticularsaum tragen. Auf das Epithel folgt eine Tunica propria mit elastischen Fasern, eine Muscularis mit wenigen schräg oder glatt verlaufenden Muskelfasern. Das Epithel hat hauptsächlich die Aufgabe der Schleimabsonderung, die noch durch alveotubulöse Schleimdrüsen im Gallenblasenhals unterstützt werden kann.

5. Abhängigkeit des Darmkanals der Tiere von der Nahrung. Funktionelle Anpassung. Es wurde schon mehrfach betont, daß Pflanzenfresser gewöhnlich einen ungleich längeren Darmkanal besitzen als fleischfressende Tiere. Auf jeden Fall ist die verdauende und resorbierende Oberfläche des Darmkanals bei pflanzenfressenden Tieren ungleich größer. Diese häufig beobachtete Tatsache ist nun auch experimentell nachgewiesen worden, so von Babák und Yung bei Kaulquappen und Schepelmann bei Gänsen. Die ersteren beiden Autoren experimentierten unabhängig voneinander mit Kaulquappen gleicher Herkunft, die teils mit rein pflanzlicher, teils mit rein tierischer Nahrung gefüttert wurden. Einige Wochen vor der Metamorphose fand Babák die relative Darmlänge bei den Pflanzenfressern 7, bei den Fleischfressern 4,4 (Fig. 41 a, b). Der kürzeste Darm eines Pflanzenfressers maß 5,7, der längste eines

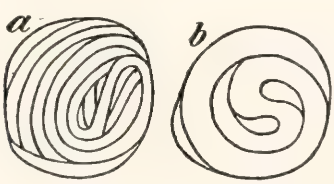


Fig. 41. Darmknäuel von zwei Froschlarven, von denen die eine (a) mit Pflanzenkost, die andere (b) mit Fleisch ernährt wurde. 3mal vergrößert. Nach Babák.

Fleischfressers 4,9 Körperlängen. Babák versuchte auch die Ursache der Darmverlängerung bei den Pflanzenfressern zu erforschen. Er fand, daß mechanische Reize sich als unwirksam erwiesen. Wenn er nämlich der Fleischnahrung Zellulosefasern oder Glaspulver beimischte, so erfolgte keine Verlängerung des Darmkanals. Wandte er dagegen chemisch wirkende Mittel an, indem er die Fleischkost mit Pflanzeneiweiß oder salzigen pflanzlichen Stoffen mischte, so trat eine Verlängerung des Darmes ein. Es müssen daher wohl chemische Reize sein, die den Darmkanal in seinen Längenverhältnissen beeinflussen.

Durch diese Befunde wird erneut nachgewiesen, daß alle Organe in bezug auf ihre Ausgestaltung von der Funktion abhängig sind. Wie groß überhaupt die Einflüsse der funktionellen Anpassung auf die Organismen sind, das werden künftige experimentelle Untersuchungen erst vollständig darzutun vermögen.

Literatur. ***E. Babák,*** *Ueber den Einfluß der Nahrung auf die Länge des Darmkanals. Biol. Zentralbl. 23, 1903 u. Zentralbl. f. Phys. 18, N. 21, 1905.* — ***A. Berlese,*** *Gli Insetti. Vol. primo. Milano 1909.* — ***J. Bizzozero,*** *Ueber die schlauchförmigen Drüsen des Magendarmkanals und die Beziehungen ihres Epithels zu dem Oberflächenepithel der Schleimhaut. Arch. f. mikr. Anat. Bd. 44, 1893.* — ***F. Doflein,*** *Allgemeine Naturgeschichte der Protozoen. Jena 1909.* — ***H. Fischer,*** *Ueber die Langerhansschen Inseln im Pankreas von Amphibien. Arch. f. mikr. Anat. Bd. 79, 1912.* — ***Joh. Frenzel,*** *Ueber den Darmkanal der Crustaceen. Arch. f. mikr. Anat. Bd. 25, 1885.* — ***C. Gegenbaur,*** *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere mit Berücksichtigung der Wirbellosen, Bd. 2. Leipzig 1901.* — ***F. Gutheil,*** *Ueber Darmkanal und Mitteldarmdrüse von Anodonta cellensis Schröt. Zeitschr. f. wiss. Zoologie Bd. 49, 1912.* — ***B. Haller,*** *Lehrbuch der vergleichenden Anatomie. Jena 1904.* — ***W. Harms,*** *Ueber den Ersatz der Haupt- und Belegzellen im Magen der Maus. Anat. Hefte 125, Bd. 41, 1910.* — ***O. Hertwig,*** *Handbuch der Entwickelung der Wirbeltiere Bd. 2. Jena 1906.* — ***Hesse-Doflein,*** *Tierbau und Tierleben Bd. 1. Leipzig u. Berlin 1910.* — ***H. Jordan,*** *Die Verdauung und der Verdauungsapparat des Flußkrebses. Arch. f. d. ges. Phys. 101, 1904.* — ***E. Korschelt*** *und* ***K. Heider,*** *Lehrbuch der vergleichenden Entwickelungsgeschichte der wirbellosen Tiere. Jena 1890 bis 1893, 1902.* — ***A. Lang,*** *Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der wirbellosen Tiere. Protozoen. 2. Aufl. Jena 1901. Desgl. 1. Aufl., Jena 1888 bis 1894.* — ***Derselbe,*** *Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der wirbellosen Tiere (Mollusca) 2. Aufl., Jena 1910.* — ***A. Leiber,*** *Vergleichende Anatomie der Spechtzunge. Zoologica 22, 3. Heft, Stuttgart 1907.* — ***Merkel-Bonnet,*** *Ergebnisse der Anatomie und Entwickelungsgeschichte. Bd. 1. 1891 u. ff. (nur Wirbeltiere).* — ***F. Mesnil,*** *Recherches sur la digestion intracellulaire*

et les diastases chez les Actinies. Ann. de l'Institut Pasteur 15, 1901. — **E. Metschnikoff**, *Untersuchungen über die intracelluläre Verdauung bei wirbellosen Tieren. Wien 1883.* — **M. Nussbaum**, *Ueber den Bau und die Tätigkeit der Drüsen. Arch. f. mikr. Anat. Bd. 13, 15, 16, 21, 1877, 1878, 1879 u. 1882.* — **A. Oppel**, *Lehrbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie der Wirbeltiere. 1. Magen 1896. 2. Schlund, Darm 1897. 3. Mundhöhle, Bauchspeicheldrüse, Leber 1900. Jena.* — **C. Röse**, *Das Zahnsystem der Wirbeltiere. Ergebnisse der Anatomie und Entwicklungsgeschichte 4, 1896.* — **E. Schepelmann**, *Ueber die gestaltende Wirkung verschiedener Ernährung auf die Organe der Gans. Arch. f. Entwicklungsmechanik Bd. 21, 1906.* — **Camillo Schneider**, *Lehrbuch der vergleichenden Histologie. Jena 1903.* — **C. Spiess**, *Recherches sur l'appareil digestif de la sangsue (Hirudo) — et de l'aulastome. Revue Suisse Zoologique 11, 1903 u. 12, 1904.* — **Ph. Stöhr**, *Lehrbuch der Histologie. Jena 1910.* — **Vosmaer und Pekelharing**, *Nahrungsaufnahme bei Schwämmen. Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. 1908.* — **H. Wallengren**, *Zur Biologie der Muscheln. II. Die Nahrungsaufnahme. Lunds Universitets Arsskrift N. F. Afd. 2, Bd. 1, Nr. 2.* — **R. Wiedersheim**, *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere. Jena 1909.* — **H. Winterstein**, *Handbuch der vergleichenden Physiologie Bd. II, 1. Hälfte:* **W. Biedermann**, *Die Aufnahme, Verarbeitung und Assimilation der Nahrung. Jena 1910. Enthält ausführliche Literatur auch über die Morphologie und Histologie des Darmsystems der gesamten Tiere.*

W. Harms.

Darm.

Physiologie des Wirbeltier-Darmes.

1. Anatomie und Histologie: a) Anatomie des Mitteldarms; b) Histologie des Mitteldarms: α) Das Epithel, β) Falten und Zotten, γ) Die Drüsen der Dünndarmschleimhaut, δ) Die Nerven der Darmwand; c) Anatomie des Enddarms: α) Der Blinddarm, β) Das Colon; d) Histologie des Enddarms. 2. Der Darmsaft: a) Gewinnung; b) Zusammensetzung der Darmsekrete: α) Gemischter Darmsaft des Mitteldarms, β) Das Sekret der Duodenaldrüsen, γ) Das Sekret des Oberflächenepithels, δ) Die Sekrete des Enddarms; c) Fermente und Hormone der Darmschleimhaut. 3. Die Wirkungen des Darmsaftes: a) Erepsin; b) Kohlenhydratspaltende Fermente; c) Fettspaltende Fermente; d) Enterokinase. 4. Die Absonderung des Darmsaftes: a) Bildungsorte und histologische Unterschiede in verschiedenen Sekretionsstadien; b) Sekretionsreize und Innervation. 5. Die Mechanik des Darmes: a) Die Bewegungen des Dünndarmes: α) Mischbewegungen und Peristaltik, β) Antiperistaltik, γ) Bedeutung der Muscularis mucosae, δ) Innervation; b) Der Uebertritt des Dünndarminhaltes in den Enddarm; c) Die Bewegungen des Enddarms: α) Der Transport des Enddarminhaltes, β) Die Defäkation, γ) Die Innervation des Enddarmes. 6. Die Bedeutung des Darmes für die Verdauung (vgl. auch den Artikel „Verdauung“).

1. Anatomie und Histologie. Der sich an den Magen anschließende Teil des Verdauungsschlauches wird bis zu seinem Ende, dem After, Darm genannt.

Form und Länge des Darmes sind in der Tierreihe außerordentlich verschieden. Am einfachsten, ein wenig gegliedertes Rohr mit wenigen Windungen, ist der Darm der poikilothermen Tiere (Fische, Reptilien, Amphibien). Der Darm der Säugetiere und Vögel ist hingegen deutlich gegliedert, vielfach sehr lang und kompliziert gestaltet.

Die Ausbildung des Darmes dürfte von verschiedenen, noch nicht völlig bekannten Faktoren abhängig sein, unter denen aber sicher Art und Menge der naturgemäßen Nahrung eine sehr große Rolle spielen. Als der für die Ausgestaltung des Darmes maßgebendste Bestandteil der Nahrung ist die Zellulose anzusehen. Im allgemeinen besteht die Gesetzmäßigkeit, daß die Tierarten, die von leicht verdaulicher, zellulosefreier oder -armer, wenig voluminöser Nahrung leben, einen kurzen einfach gebauten, die von schwerverdaulicher, zellulosereicher voluminöser Nahrung lebenden Tiere aber einen langen, weiten, kompliziert gestalteten Darm besitzen. Daher haben die Carnivoren die kürzesten und einfachsten, die Herbivoren die längsten und am kompliziertesten gebauten Därme. Diese Beziehungen sind auch experimentell klargelegt worden. Ernährt man Kaulquappen mit pflanzlicher oder animaler oder gemischter Kost, so entwickelt sich bei ihnen der Darm, was Länge und auch Weite anlangt, ganz verschieden (Yung, Babak, Biol. Zentrlb. 23, 1903). Kurz vor der Metamorphose war der Darm der Tiere nach Pflanzennahrung 5,7 bis 8,4mal, nach animaler 3,5 bis 4,5mal und nach gemischter Nahrung 5,4 bis 7,6mal so lang als der Körper.

Die Längenverhältnisse des Darmes einiger Säugetiere und des Menschen sind im folgenden tabellarisch geordnet (Ellenberger und Baum, Anatomie).

	Minimum m	Maximum m	Mittel m
Pferd	22	40	30
Rind	51	63	57
Schaf, Ziege	19	42	32
Schwein	19	26	24
Hund	2,3	7,3	4,8
Katze	1,6	2,3	2,1
Mensch	6,8	9	7,5

Setzt man die Länge des Darmkanals in Beziehung zur Körperlänge, so ergibt sich, daß der Darmkanal bei den Fleischfressern

ca. 5 mal, beim Menschen etwa 7 bis 8 mal, beim Pferd ca. 10 mal, beim Schwein etwa 15 mal, beim Rind ca. 20 mal, bei Schaf und Ziege sogar ca. 25 mal so lang wie die Körperlänge ist. Die Fleischfresser besitzen demnach einen kürzeren Darm wie die Pflanzenfresser. Diese Beziehungen findet man auch bei den Vögeln, die im allgemeinen kurze Därme besitzen. Der Darm des Käuzchens ist ca. 2 mal, der der Krähe ca. 3 mal, der der Hühner ca. 5 mal so lang wie der Körper. Die Verschiedenheiten bezüglich der Länge des Darmkanals unter Tierarten, die fast die gleiche z. B. eine zellulosereiche, schwer verdauliche Nahrung genießen (man vgl. die relativen Darmlängen von Einhufern und Wiederkäuern), erklären sich aus den Verschiedenheiten in den Weitenverhältnissen und in der sonstigen Gestaltung (Einlagerung enger Zwischenstücke zwischen weite Stellen behufs Erzielung einer längeren Aufenthaltsdauer) u. dgl. So haben z. B. die Einhufer einen ungemein weiten und komplizierten Enddarm, während die mit Vormägen ausgestatteten Wiederkäuer einen engen gleichartigen Enddarm besitzen.

Wesentlich andere Längenverhältnisse als die Säugetiere weisen z. B. die Därme der meisten Fische auf, die häufig sehr kurz sind. Z. B. verhält sich die Darmlänge zur Körperlänge bei Hecht und Schleie wie 1:1, beim Barsch und Aal wie 1:1,5, beim Wels wie 1:1,4. Dem Zwecke, ein zu rasches Durcheilen eines so kurzen Darmkanals zu verhindern, scheinen besondere Vorrichtungen, Spiralklappen, in den Därmen gewisser Fische (z. B. Selachier) zu dienen.

Entsprechend der Einteilung des gesamten Verdauungsschlauches in Kopfdarm, Vorderdarm, Mitteldarm und Enddarm zerfällt der schlechthin als Darm bezeichnete Abschnitt in den Mitteldarm und den Enddarm. Wegen der verschiedenen Weitenverhältnisse dieser beiden Teile beim Menschen hat man sie dort als Dünndarm und Dickdarm bezeichnet und wendet diese Bezeichnungen auch bei den Tieren an. Das ist streng genommen nicht richtig, da vielfach die Weitenverhältnisse sich nicht entsprechend verhalten, so weist z. B. das Colon der Wiederkäuer ein geringeres Lumen als der größte Teil des Dünndarms auf.

1a) Anatomie des Mitteldarms. Der Mitteldarm (Dünndarm, Intestinum tenue) der Säugetiere reicht vom Magenpförtner bis zum Eingang in den Enddarm, dessen erster Abschnitt sich stets als eine blinde Ausbuchtung, ein Blindsack von weiterem Lumen darstellt. Dadurch hebt sich der Dickdarm gegenüber dem auch oft mit stärkerer Muskulatur versehenen Endabschnitte des Mitteldarmes deutlich ab. Der Blindsack, der bei den Vögeln oft doppelt ist, wird Blinddarm genannt und zum Enddarm gerechnet.

Der Mitteldarm ist ein sehr verschieden langer, ziemlich gleichmäßig weiter, bei den Säugern und Vögeln der Regel nach, aber auch bei anderen Wirbeltieren nicht selten vielfach gewundener Schlauch, der wiederum in 3 Abschnitte zerfällt. Diese sind: Das Duodenum (Zwölffingerdarm wegen seiner 12 Fingerbreiten entsprechenden Länge beim Menschen genannt), das Jejunum (Leerdarm, weil nach dem Tode meist ohne Inhalt) und das Ileum (Hüftdarm, wegen seiner Lage am Hüftbein des Menschen). Die Abgrenzung bestimmter Abschnitte des Mitteldarmes der Tiere und ihre Bezeichnung mit diesen der Anatomie des Menschen entlehnten Namen ist mehr oder weniger willkürlich, da bei jeder Tierart die Art der Lage des Darmkanals in der Bauchhöhle, die Länge und Kennzeichnung der Darmabschnitte u. a. verschieden sind (vgl. u. a. bei Ellenberger und Baum, Vergleichende Anatomie, Scheunert und Grimmer, Int. Monatsschrift f. Anat. u. Physiol. Bd. 23, 1906). Bei den Vögeln (Gadow) kann man z. B. ein Jejunum nicht unterscheiden. Besonders interessant ist die als Spiraldarm oder Spiralklappe bezeichnete Vorrichtung im Mitteldarm gewisser Fische (Selachier, Ganoiden, Dipnoer). Es ist eine, wahrscheinlich zur Vergrößerung der resorbierenden Oberfläche und Verhinderung zu schnellen Durchtrittes des Chymus dienende schraubenförmig gewundene Schleimhautfalte im Darmlumen. Ferner kommen bei zahlreichen Fischarten schlauchförmige Blindsackbildungen am Uebergange des Magens in den Darm, die sogenannten Pylorusanhänge, Appendices pyloricae, vor, die man zum Darm gehörig oder auch als Nachmagen auffassen kann (vgl. den Artikel „Magen"; über den Fischdarm vgl. Oppel, Gegenbaur, Biedermann u. a.).

1b) Histologie des Mitteldarms. Die Dünndarmwand zerfällt ebenso wie die Magenwand in 3 Schichten: 1. die seröse Haut, 2. die Muskelhaut, 3. die Schleimhaut (Fig. 1).

Die seröse Haut (Fig. 1m) ist eine Fortsetzung des Peritoneums, welches durch Faltenbildungen das den Darm an die Leibeswand befestigende Gekröse bildet und den Darm umhüllt.

Die Muskelhaut (Fig. 1h bis l) besteht aus 2 Schichten, einer äußeren dünnen Längs- und einer inneren dickeren Kreisfaserschicht. Die Dicke der Muskulatur ist bei den verschiedenen Tierarten und nach der Darmregion verschieden. Die Fleischfresser haben die relativ stärksten, die Pflanzenfresser die relativ am schwächsten ausgebildete Darmmuskulatur.

Die Schleimhaut (Fig. 1 a bis g) ist in verschiedene Unterschichten gegliedert. Charakterisiert ist die Mitteldarmschleimhaut durch eigenartige Ausstülpungen, die in das Darminnere hineinragen und bei verschiedenen Wirbeltierarten als Falten oder Zotten auftreten. Die Anwesenheit dieser Falten oder Zotten bedingt eine gewaltige Oberflächenvermehrung, die zur Erfüllung der großen Aufgabe des Darmes, als Aufsaugungsorgan der Nährstoffe zu dienen, notwendig ist.

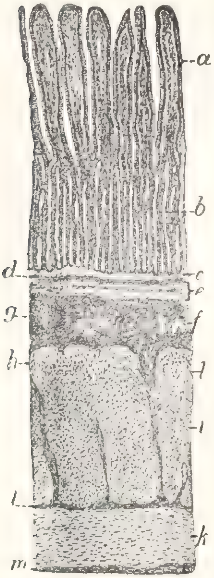
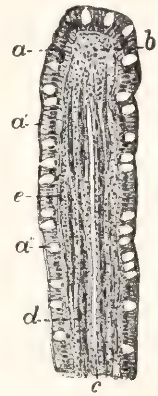


Fig. 1. Durchschnitt durch die Dünndarmwand der Katze. Nach Ellenberger. a Zotten; b Darmeigendrüsen; c Strat. subglandulare granulosum; d Strat. subglandulare compactum; e Muscularis mucosae; f Submucosa; g Lymphfollikel; h Schräg-, i Kreis-, k Längsfaserschicht der Muskelhaut; l Intermuskularis; m Serosa.

α) Das Epithel. Die Darmschleimhaut ist von Zylinderepithel bedeckt, nur bei einigen niedrigstehenden Tieren (Amphioxus), den Embryonen mancher Säugetiere und einigen Fischarten (Cyklostomen, Teleostier) findet sich auch Flimmerepithel. Das Zylinderepithel besteht aus zwei Zellarten, den eigentlichen Zylinderzellen (Hauptzellen, Saumzellen) und den zwischen sie eingestreuten Becherzellen (Schleimzellen Fig. 2 a″) Außerdem findet man in diesem Oberflächenepithel häufig Wanderzellen (Leukocyten). Die Zylinderzellen besitzen einen eigenartigen, vielleicht aus Stäbchen bestehenden Kutikularsaum, der auch als Stäbchenorgan bezeichnet worden ist.

β) Falten und Zotten. Die Darmzotten (Villi intestinales) (Fig. 2) sind meist fingerförmige Schleimhautvorsprünge, die in das Darmlumen hineinragen. Sie finden sich bei den Säugetieren und Vögeln, während sie bei den Kaltblütern, abgesehen von wenigen Ausnahmen, fehlen und durch Falten ersetzt sind. Dieses sind längs und quer verlaufende Schleimhautfalten, die ebenfalls eine, wenn auch nicht so bedeutende Oberflächenvermehrung bedingen. Die Zotten und Falten sind selbstverständlich mit dem Oberflächenepithel des Darmes bedeckt, nur sind hier die Zylinderzellen meist schmäler und höher.

Fig. 2. Längsschnitt durch eine Zotte einer Katze. Nach Ellenberger. a a′ a″ Epithel; b Zottengewebe; c Zentralkanal, d Muskelbündel.



Die Zotten bestehen aus maschigem retikulärem Gewebe, dem Zottengewebe und enthalten einen axial gelegenen, schlauchförmigen, von Endothelzellen begrenzten engen Lymphraum, den Zentralkanal. Im Zottengewebe befinden sich zahlreiche Leukozyten, ein ausgedehntes Kapillarnetz, Nervenfasern und Längsbündel glatter Muskulatur (Fig. 2d). Außen wird das sich zu einer Grenzschicht verdichtende Zottengewebe durch eine Schicht platter Zellen, auf der durch ein feines Häutchen getrennt, das Epithel aufsitzt, begrenzt. Die Anwesenheit von Muskulatur in der Zottenwand (Brücke, Heidenhain) ist von großer Wichtigkeit für ihre Funktion als Aufsaugapparat, da durch ihre Kontraktion und Erschlaffung ein Zusammenpressen und Erweitern der im Innern der Zottenwand befindlichen Hohlräume (Zentralkanal usw.) veranlaßt wird. Der Zentralkanal aber steht mit den Chylusbahnen der Darmwand in Verbindung. Sehr wichtig für die Tätigkeit der Zotten ist ihr großer Reichtum an Blutkapillaren. Je eine kleine Arterie steigt von der Zottenbasis in die Zotte und verläuft bei vielen Tierarten bis zum Scheitel derselben empor, während sie bei anderen sich bald teilt. Stets löst sie sich in ein sehr ausgedehntes bis dicht unter das Epithel reichendes Kapillarnetz auf, aus welchem Venen hervorgehen, die sich nach dem Verlassen der Zotten mit anderen zu größeren Venen vereinigen. Das Kapillarnetz befindet sich also in unmittelbarer Nähe der Epithelien, die die Aufsaugung besorgen, so daß die durch die Blutbahn weiter zu transportierenden Stoffe sofort in diese gelangen können. Auf die ebenfalls für diese Verhält-

nisse sehr wichtige und ausgedehnte Versorgung der Zotten mit Nerven (und auch mit Ganglienzellen), die mit den Darmganglien (vgl. S. 870) zusammenhängen, sei hier besonders hingewiesen.

Fragen, die die Aufsaugung im Darmkanal betreffen, sind im Artikel „Resorption", auf den hier hingewiesen sei, bearbeitet.

γ) Die Drüsen der Darmschleimhaut. Echte Drüsen finden sich nur in der Darmschleimhaut der Säugetiere und Vögel, während sie bei den poikilothermen Tieren fehlen.

Darmeigendrüsen (Lieberkühnsche Drüsen). In der ganzen Länge des Darmes (also auch im Enddarm) finden sich dicht nebeneinander tubulöse Drüsen, die sogenannten Darmeigendrüsen (Fig. 3, a), die



Fig. 3. Darmeigendrüsen des Hundes. Nach Ellenberger. a Drüsen; b Zylinderzellen; c Becherzellen; d Interglandulärgewebe; e Stratum granulosum; f Strat. compactum; g Muscularis mucosae; h Submucosa; i Muskelzug von g in die Drüsenschicht eintretend.

teils gerade handschuhfingerförmig (z. B. Carnivoren) sind, teils mehr oder weniger geschlängelt verlaufen. Die Drüsen sind von einem Kapillarnetz umsponnen und von Lymphräumen umgeben. Sie münden zwischen den Zotten in das Darmlumen und sind mit einem Epithel ausgekleidet, welches dem Oberflächenepithel des Darmes in vieler Hinsicht ähnelt. Nur sind die Zellen niedriger und verlieren gegen das Drüsenende hin den Kutikularsaum. Außerdem ist das Drüsenepithel reicher an Becherzellen als das Oberflächenepithel, wenn auch nicht so reich, wie das Drüsenepithel der Dickdarmdrüsen (s. S. 873). Im blinden Drüsenende finden sich neben den Zylinderzellen Zellen, die zahlreiche große Granula enthalten und Panethsche Körnerzellen (Fig. 4) genannt werden (Trautmann, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 76, 1910). Offenbar sind diese bei der Produktion der spezifischen Bestandteile des Darmsaftes beteiligt (vgl. S. 876).

Duodenal-(Submukosa-)drüsen (Brunnersche Drüsen). Neben den Darm-

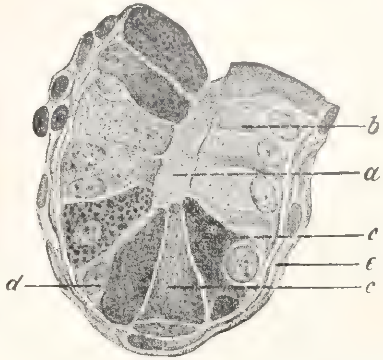


Fig. 4. Blindes Ende einer Darmeigendrüse des Pferdes. Nach Trautmann, fixiert und gefärbt nach Altmann. a Lumen; b Hauptzellen; c Sekretgefüllte, d Sekretleere Körnerzellen.

eigendrüsen finden sich im Anfangsteil des Dünndarmes (Duodenaldrüsenzone, Ellenberger) verästelte, tubulo-alveoläre, seromuköse Drüsen, die ganz (ausnahmsweise nur mit dem größten Teile ihres Drüsenkörpers) in der Submukosa liegen und meist mit ihrem Ausführungsgange die unter der (die Darmeigendrüsen beherbergenden) Propria mucosae liegende dünne Muskelschicht (Muscularis mucosae) durchbrechen (vgl. Fig. 5). Im Vogeldarm fehlen

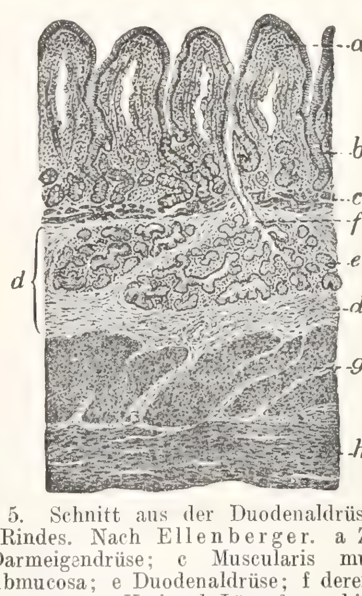


Fig. 5. Schnitt aus der Duodenaldrüsenzone des Rindes. Nach Ellenberger. a Zotten; b Darmeigendrüse; c Muscularis mucosae; d Submucosa; e Duodenaldrüse; f deren Ausführungsgang; g Kreis-; h Längsfaserschicht der Muskelhaut.

diese submukösen Drüsen (Zietzschmann). Diese Drüsen erstrecken sich vom Pylorus aus gerechnet bei den verschiedenen Säugetierarten verschieden weit in den Dünndarm hinein (Ellenberger: Mensch 12 bis 15 cm, Fleischfresser 1,5 bis 2 cm, Ziege 20 bis 25 cm, Schaf 60 bis 70 cm, Schwein 3 bis 5 m, Rind 4 bis 5 m, Pferd 5 bis 6 m).

Die Duodenaldrüsenzone weist also eine sehr verschiedene Länge auf und fällt keineswegs mit dem Duodenum zusammen. Auch die Größe der Drüsen und die Dichte ihrer Lagerung ist sehr verschieden.

Der zwischen den Darmeigendrüsen liegende Ausführungsgang dieser Drüsen, der meist auf die Oberfläche der Darmschleimhaut, manchmal auch in Darmeigendrüsen mündet, ist mit Oberflächenepithel ausgekleidet. Seine Fortsetzung in der Submukosa und der stark verästelte Drüsenkörper tragen ein vom Oberflächenepithel verschiedenes Drüsenepithel. In diesem sind keine Becherzellen vorhanden, die Zellen sind mehr kubisch, mit meist hellen, schwach lichtbrechenden (Schleim-), aber auch dunklen, stark lichtbrechenden Granulis erfüllt, ihr platter Kern liegt dicht an der Basis. Wichtig für die Entleerung ihres Sekrets ist, daß die Drüsenläppchen und Drüsenendstücke stets von der Muscularis mucosae entstammenden Muskelfasern und Bündeln solcher umgeben sind.

Zwischen den Duodenaldrüsen und den Pylorusdrüsen (vgl. den Artikel „Magen") bestehen in morphologischer Hinsicht auffallende Aehnlichkeiten, so daß man vielfach eine Identität beider Drüsenarten angenommen hat. Es würde dann die Duodenaldrüsenzone als eine Fortsetzung der Pylorusdrüsenschleimhaut des Magens und die Duodenaldrüsen als in die Submukosa gerückte Pylorusdrüsen anzusprechen sein. Ich stehe auf Grund der von der Ellenbergerschen Schule in unserem Institut durchgeführten Untersuchungen (vgl. S. 874) nicht auf diesem Standpunkte, sondern halte die Duodenaldrüsen für den Pylorusdrüsen morphologisch sehr ähnliche, aber doch nicht mit ihnen identische Drüsen.

Lymphknötchen, Lymphfollikel, zytoblastisches Gewebe. In der ganzen Länge des Darmes finden sich zerstreut einzelne oder durch dichtes Nebeneinanderliegen zu größeren Haufen vereinigte Lymphknötchen vor. Sie bilden dann plattenartige Erhöhungen oder Vertiefungen in der Darmschleimhaut (Peyersche Platten) und sind bei verschiedenen Tierarten, aber auch individuell an Größe und Häufigkeit verschieden. Sie sind sicher auch an der Produktion der im Darmlumen und in den verschiedenen Teilen der Darmschleimhaut auffindbaren Leukozyten, Wanderzellen, beteiligt.

Die Breite der Platten schwankt nach Ellenberger bei den Haustieren zwischen 2 bis 35 mm, doch ist ihre Länge wesentlich größer, so daß sie meist bandförmig erscheinen. Die größten Platten besitzt von den Haustieren das Schwein (dessen längste Platte 2 bis 3 m messen kann), die kleinsten die Einhufer. Von Interesse ist, daß mit Ausnahme des Schweines die Platten (aber auch die Einzelknötchen) beim jungen wachsenden Tier viel größer und zahlreicher als beim ausgewachsenen Tier sind. Einen Ueberblick über die gewaltige Ausdehnung des zytoblastischen Gewebes in der Dünndarmschleimhaut, die zweifellos auf ihre große funktionelle Bedeutung, die keineswegs erkannt ist, hinweist, geben die folgenden von Ellenbergers Schülern ermittelten Zahlen. Danach betrug die Länge aller Darmplatten zusammen im Mittel beim Pferde 232,5 cm, beim Esel 261,5 cm, beim Rind 427,43 cm, beim Schaf 203,5 cm, bei der Ziege 112,6 cm, beim Schweine 363,4 cm, beim Hunde 39,8 cm, bei der Katze 13,8 cm. Das Verhältnis der gesamten Länge der Dünndarmplatten zur Länge des Dünndarmes war demnach beim Pferde 1:9, beim Fohlen 1:5, beim Rind 1:9,8, beim Kalb 1:4,9, beim Schafe 1:13,7, beim Lamm 1:0,6, bei der Ziege 1:18, beim Zickel 1:5, beim Schwein und Ferkel 1:5, beim Hunde 1:10, beim Hündchen 1:6,2, bei der Katze 1:10,8, beim Kätzchen 1:10,2.

Anschließend sei erwähnt, daß auch bei den Kaltblütern und Vögeln lymphadenoides Gewebe und Wanderzellen zu finden sind.

δ) Die Nerven der Darmwand. In der Darmwand finden sich zwei ausgedehnte Nervennetze mit Ganglienzellhaufen, die für die Bewegungen des Darmes von größter Bedeutung sind (vgl. 5δ). Das eine gröbere Geflecht, Plexus myentericus (Auerbachscher Plexus) liegt zwischen den beiden Muskelschichten. Es steht durch zahlreiche Fasern mit einem zweiten feineren in der Submukosa liegenden Geflecht, dem Plexus submucosus (Meißnerscher Plexus), in Verbindung. Erst von diesem gehen die die Schleimhaut versorgenden Fasern, an denen sich auch noch Ganglienzellen finden, aus.

1c) Anatomie des Enddarmes. Der Enddarm (Intestinum crassum, Dickdarm) beginnt mit dem nur wenigen Säugetieren fehlenden Caecum (Blinddarm) und wird in mehrere Unterabteilungen geteilt. Abgesehen vom Caecum sind diese das Colon und das Rektum, welches mit dem Anus (After) endet. In noch viel weiterem Maße als beim Mitteldarm ist die naturgemäße Nahrung für die Ausbildung des Enddarmes, was seine Länge, Weite und

Form anlangt, maßgebend. Auch hier ist der Zellulosegehalt der maßgebende Faktor und tritt in seiner entscheidenden Bedeutung nirgends so unverkennbar wie hier zutage.

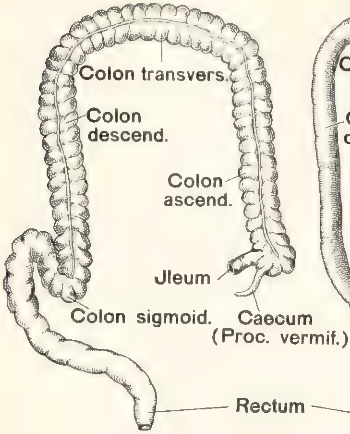


Fig. 6. Mensch.

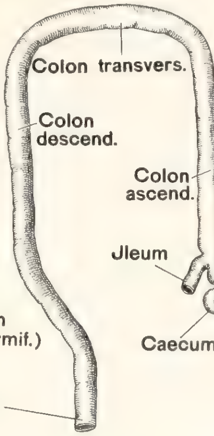


Fig. 7. Hund.

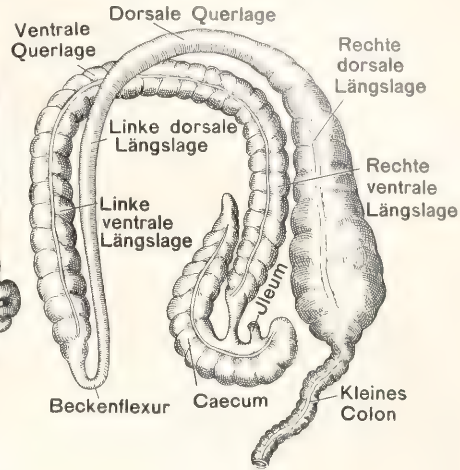


Fig. 8. Pferd.

In pflanzlichen Nahrungsmitteln ist ein großer Teil der Nährstoffe von Zellulosehüllen umgeben. Diese werden von den Verdauungssäften nicht gelöst, schützen also ihren Inhalt vor der Verdauung, insoweit sie nicht durch Aufquellen in Magen und Dünndarm und durch Kauen und Einspeichelung gesprengt werden. Eine Zerstörung der Zellulosehüllen findet durch Wirkung von Bakterien statt und dauert lange Zeit, ein Vorgang, der erst im Enddarm stattfinden kann (vgl. den Artikel „Verdauung"). Deshalb besitzen reine Pflanzenfresser (Fig. 8, 9) mächtige mit vielen Aussackungen, Poschen, Verengerungen, Erweiterungen und Windungen ausgestattete Enddärme und vor allem, soweit sie nicht Vormägen besitzen, einen ganz gewaltigen Blinddarm. In ihnen kann die Nahrung lange lagern und bakteriellen Wirkungen und einer Nachverdauung unterworfen werden. Der Enddarm der Fleischfresser (Fig. 7) hingegen ist kurz, oft nur ein ziemlich gleichmäßig weites und wenig oder gar nicht gewundenes Rohr, dem Aussackungen u. dgl. sowie ein großer Blinddarm fehlen. Der Enddarm der Omnivoren steht in der Mitte, indem gewisse Arten (z. B. Schweinerassen (Fig. 10)) kompliziert gebaute, dem Herbivorenenddarm ähnliche Enddärme, andere (z. B. der Mensch (Fig. 6) einfach gebaute, dem reinen Carnivorenenddarm ähnliche Enddärme besitzen. Auch bei ein und derselben Gattung finden sich oft erstaunliche Unterschiede bezüglich der Ausbildung der Enddärme, die sich aus der im Laufe der Zeit eingetretenen Anpassung an eine veränderte Kost erklären lassen. Nach Tullberg tritt dies besonders deutlich in der Gruppe der Nager hervor.

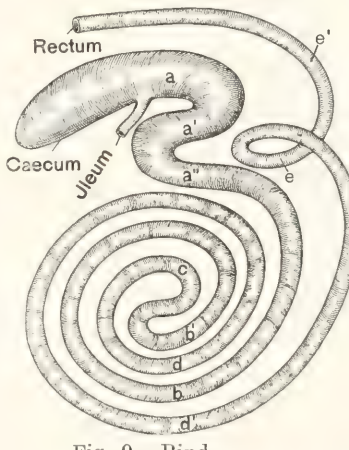


Fig. 9. Rind.

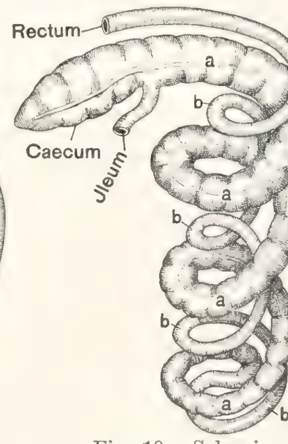


Fig. 10. Schwein.

Fig. 6—10. Vergleichende Darstellung des Enddarms. Nach Ellenberger und Baum.

Nach Form und Lage in der Bauchhöhle teilt man den Enddarm des Menschen in folgende Unterabschnitte ein: Caecum, Colon ascendens, transversum, descendens, sigmoideum und Rektum. Diese Einteilung kann auf die meisten Tiere schon deshalb

nicht ohne weiteres übertragen werden, weil die Lage des Enddarmes in der Bauchhöhle eine ganz andere, sowie seine Gliederung viel komplizierter ist und auch häufig ein Blinddarm fehlt. Einen Ueberblick über die Größe des Enddarmes einiger Säugetiere gibt folgende Zusammenstellung:

Tierart	Darmteil	Länge in m	Fassungsv. in l
Pferd	Caecum	0,80—1,23	16—68
	großes Colon	2,9—4	55—128
	kleines Colon	2,35—3,44	10—19
Rind	Caecum	0,5—0,6	ca. 9
	Colon	6—9	ca. 28
Schaf	Caecum	0,25—0,36	ca. 1
	Colon	3,5—5,5	4—6

a) Der Blinddarm, Intestinum caecum. Von den einzelnen Abschnitten des Enddarmes beansprucht der Blinddarm ein besonderes Interesse, welches eine genauere Besprechung seines Vorkommens und Baues an dieser Stelle rechtfertigt. Ausführliche Untersuchungen besonders Ellenbergers liegen hierüber vor.

Bei den meisten Kaltblütern sind Blinddärme nicht vorhanden. Unter den Fischen finden sich bei Teleostiern und Plagiostomen höchstens Andeutungen. Ebensolche sind am Darm einiger Amphibien (Pipa, Salamandra) festzustellen. Bei den Reptilien dagegen kommen z. B. bei den Sauriern und Cheloniern, besonders bei den Landschildkröten, seltener bei den Ophidiern, Blinddärme vor. Bei Säugetieren und Vögeln finden sich Blinddärme häufig und gerade hier ist die Abhängigkeit ihrer Größe und Ausbildung von der naturgemäßen Nahrung auffallend deutlich. Tiere, die zellulosereiche, schwer verdauliche, voluminöse, pflanzliche Nahrung zu sich nehmen, besitzen große Blinddärme, während die von animaler, leicht verdaulicher, wenig voluminöser Nahrung lebenden Tiere keine oder nur sehr geringgradig ausgebildete Caeca haben. Finden sich, wie dies manchmal der Fall ist, bei Tieren der ersteren Art nur kleine Caeca, so ist ihr Verdauungsschlauch mit anderen Einrichtungen versehen, die die Funktionen der Blinddärme ersetzen und ihre Rolle übernehmen. Solche Einrichtungen sind Kröpfe, Vormägen, Ausbuchtungen an Magen und Darm usw.

Unter den Vögeln haben die reinen Fisch- und Aasfresser, die Insekten- und Fruchtfresser meist keine Blinddärme. 1 Blinddarm besitzen Krähen, Dohlen und Tauchenten. Die Vögel aber, die reine Granivoren sind, neben Insekten auch Cerealien zu sich nehmen, oder cellulosereiche grüne Pflanzenkost genießen, haben 2 Blinddärme. Ausnahmen finden sich natürlich häufig, so haben die fleischfressenden Vögel (eigentliche Raubvögel) teils einen langen Darm ohne Caecum, teils einen kurzen Darm mit 2 Caeca. Auch scheint die Größe des Blinddarmes zum Flugvermögen in Beziehung zu stehen, indem gute Flieger kleinere, die Laufvögel große Caeca besitzen (Pagenstecher). 3 Blinddärme findet man bei gewissen Stelzvögeln.

Bei den Säugetieren finden sich dieselben durch die Art der Nahrung und sonstigen Bau des Verdauungstraktus bedingten Verschiedenheiten. Keinen Blinddarm besitzen die Chiroptera, Mustelidae, viele fleischfressenden Ursiden, fast alle Insektivoren, ferner die fleischfressenden Wale, einige Edentaten (z. B. Faultier, Schuppentier), Marsupialier (Beutelmarder) und Hippopotamus. Von den übrigen Säugetieren besitzen fast alle einen Blinddarm. Dieser ist am kleinsten ($^1/_{10}$ Körperlänge) beim Menschen, den anthropomorphen Affen, den Raubtieren und Robben, mittelgroß bei den Caniden, Suiden, Ruminantiern und einigen Nagern; sehr groß ($^1/_3$ bis 1 der Körperlänge) bei den meisten Perissodaktylen (Pferd, Esel, Rhinozeros), vielen Nagern und Beuteltieren. Bei diesen Tierarten ist der Blinddarm ein gewaltiges Organ, dessen Größe und Fassungsvermögen den Magen bei weitem übertrifft. 2 Caeca finden sich bei Säugetieren nur selten, z. B. bei Hyrax, Manatus, Myrmecophaga didaktyla und einigen Dasyuriden.

Beim Menschen findet sich bekanntlich am Blinddarm ein eigenartiger Anhang, Appendix caeci (Fig. 6), der seiner Form wegen Wurmfortsatz, Processus vermiformis, genannt wird und dessen Entzündung jene schwere fälschlich als Blinddarmentzündung bezeichnete Erkrankung zur Folge hat.

Ein echter Processus vermiformis findet sich außer beim Menschen nur noch bei den Menschenaffen, wohl aber können wir als Analoga desselben alle zytoblastischen Gewebe des Blinddarmes, besonders natürlich die in seiner Spitze befindlichen, auffassen (Ellenberger). Die Schleimhaut des Processus vermiformis des Menschen besitzt nämlich lymphadenoiden Charakter und besteht gewissermaßen aus einer großen Follikelplatte (Peyersche Platte). Eine solche Anhäufung von Lymphfollikeln an der Caecumspitze findet sich nach Ellenberger bei zahlreichen Säugetieren, besonders bei einer großen Anzahl von Nagern (Kaninchen, Ratte, Maus, Meerschweinchen u. a.), ferner bei den Feliden (Löwe, Katze), bei Marsupialiern (Wombat), den Monotremen und vor allem auch den Einhufern. Den meisten Säugetieren hingegen fehlt nicht nur jede Andeutung eines Wurmfortsatzes, sondern

auch die Anhäufung zytoblastischen Gewebes an der Blinddarmspitze. Als Ersatzorgane dürften dann die im Anfangsteile des Enddarmes (Caecum, Colon), ja sogar die im Endteile des Dünndarmes vorkommenden Follikelplatten anzusprechen sein (Ellenberger).

β) Das Colon. In auffallend mächtiger Weise ist bei vielen pflanzenfressenden Tieren auch das Colon entwickelt, indem es eine erhebliche Längenausdehnung und zum Teil auch große Weite besitzt. So bildet bei den Einhufern das Colon eine gewaltige, verschieden weite, mit Poschen versehene Doppelschlinge (vgl. Fig. 8), ebenso findet man bei gewissen Nagern mehrere parallele Schlingen. Bei den Ruminantiern ist das sehr lange Colon eigenartig aufgewunden, indem es in einer in einer Ebene liegenden Spirallinie verläuft. Im Mittelpunkt angelangt dreht es um und verfolgt seine spiralige Bahn wieder in entgegengesetzter Richtung, um dann nach Bildung einer großen Schlinge in das Rektum überzugehen (vgl. Fig. 9). Auch beim Schwein findet sich ein ähnliches „Darmlabyrinth", dessen Schleifen aber über- und ineinander liegen (vgl. Fig. 10).

1d) Histologie des Enddarmes (Ellenberger). Die Wand des Enddarmes besteht aus denselben drei Schichten, wie die des Dünndarmes. Der Hauptunterschied besteht zwischen den Schleimhäuten beider Darmabschnitte bei den Säugetieren darin, daß der Enddarmschleimhaut die Zotten fehlen. (Bei den Vögeln hingegen finden sich Falten oder Zotten auch im Enddarm.) Außerdem ist das Oberflächenepithel, besonders aber das Drüsenepithel viel reicher an Becherzellen, als dies im Dünndarm der Fall ist (Fig. 11). Die Becherzellen sind oft in gleicher Zahl mit den Zylinderzellen vorhanden und alternieren mit ihnen, selten überwiegen sie sogar. Lymphfollikel sind auch im Enddarm häufig anzutreffen, allerdings finden sich Follikelplatten selten, während Einzelfollikel häufiger sind. Bezüglich des Vorkommens von Follikelplatten im Caecum und Processus vermiformis vgl. daselbst. Bei Mensch, Pferd, Schwein, Meerschweinschen und anderen Tieren, nicht aber bei den Carnivoren und Wiederkäuern tritt die Längsmuskulatur bestimmter Abschnitte des Enddarmes, besonders des Caecums und Colons, in Form starker Längsstreifen auf (Bandstreifen, Tänien), zwischen denen nur eine ganz geringe Längsfaserlage übrig bleibt. Die Bandstreifen sind kürzer als der Darm. Dadurch wird die Darmwand gefaltet und wölbt sich zwischen ihnen hervor, wobei sie nebeneinander liegende Aussackungen, die Poschen, Haustra, bildet (Fig. 6, 8, 10).

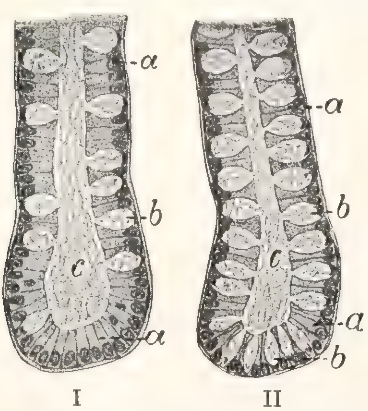


Fig. 11. Darmeigendrüsen. I. im Dünndarm, II. im Dickdarm. Nach Ellenberger. a Zylinderzellen; b Becherzellen; c Schleimiges Sekret im Drüsenlumen.

Der Endabschnitt, das Rektum, besitzt eine stärkere Muskulatur und reichlich elastisches Gewebe. In der Rektalschleimhaut häufen sich Lymphfollikel an und die Zahl der Schleim produzierenden Becherzellen nimmt zu. An die Rektalschleimhaut schließt sich wenige Zentimeter vor der Afteröffnung die meist drüsenfreie, mit mehrschichtigem Plattenepithel bedeckte Analschleimhaut an. Der Uebergang erfolgt plötzlich ohne Uebergangszone. Bei Fleischfressern und dem Schwein kommen eigenartige Analdrüsen und bei ersteren auch Zirkumanaldrüsen (an der Afteröffnung) und neben dem After die Analbeutel mit den Analbeuteldrüsen vor.

2. Der Darmsaft. Als Darmsaft bezeichnet man das gemischte Sekret des Oberflächenepithels und der Darmwanddrüsen. Genauere Kenntnisse bestehen nur vom Darmsaft einiger Säugetiere.

2a) Gewinnung. Die Gewinnung wirklich reinen Darmsaftes ist nur mit Hilfe von nach der Methode von Thiry-Vella angelegten Darmfisteln möglich. Nach der Vellaschen Methode wird ein Stück Darm ausgeschnitten und die beiderseitigen Oeffnungen in die Bauchwand eingeheilt (Fig. 12), während die beiden Enden des Darmes miteinander vereinigt werden. Nach Thiry wird ebenso verfahren, nur daß nur eine Oeffnung des ausgeschnittenen Darmstückes in die Bauchwand verlegt wird, während die andere geschlossen in der Bauchhöhle versenkt wird. Die Methoden beruhen also darauf, daß ein Stück Darm isoliert und sein Lumen von außen zugängig gemacht wird. Das von der Schleimhaut des Darmstückes abgesonderte Sekret wird auf diese Weise rein ohne alle fremde Beimengungen gewonnen. Je nach der Lage der Fistel am Darm wird der Saft der Darmeigendrüsen gemischt mit den Sekreten des Oberflächenepithels von Mittel- oder Enddarm, oder dieses Gemisch noch vermischt mit dem Duodenaldrüsensekret gewonnen. Fisteln der beschriebenen Art sind

öfter an Hunden und pflanzenfressenden Tieren (Ziege, Kalb, Ochse) angelegt worden. Infolge von Komplikationen bei Hernien hat man auch solche Fisteln beim Menschen beobachtet (Demant, Hamburger u. Hekma, Nagano).

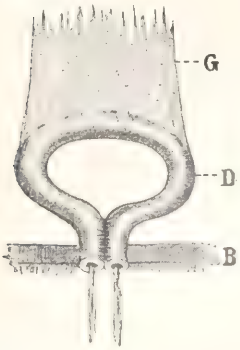


Fig. 12. Thiry-Vella-Fistel. Schematisch. Nach Gmelin. G Gekröse; D isoliertes Darmstück; B Bauchwand.

2b) Zusammensetzung der Darmsekrete. *α*) Gemischter Darmsaft des Mitteldarms. Der Darmsaft (Succus entericus) ist eine schwach gelbliche, durch Zelltrümmer, Bakterien und Leukozyten, leicht getrübte, schleimige Flüssigkeit von alkalischer Reaktion. Das spezifische Gewicht schwankt in engen Grenzen zwischen 1,007 (Mensch) bis 1,0143 (Lamm, Pregl) bis 1,0187 (Ziege, Lehmann).

Von anorganischen Substanzen sind die die alkalische Reaktion bedingenden Karbonate der Alkalien (beim Zusatz von Säure schäumt der Darmsaft auf) und Chloride in erster Linie zu nennen.

Unter den organischen Bestandteilen sind physiologisch wichtig der mechanisch bedeutsame, die schleimige Beschaffenheit bedingende, als Nukleoalbumin (kein Mucin, Kutscher) anzusprechende Eiweißkörper und die zahlreichen Fermente. Von solchen enthält der Darmsaft ein peptolytisches, das Erepsin, ein lipolytisches (fettspaltendes) und mehrere kohlenhydratspaltende (Diastase schwach wirksam, Maltase, Invertase und ev. Laktase). Ferner ist die ihrer Natur nach noch unbekannte Enterokinase zu nennen.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß die Frage keineswegs entschieden ist, ob die genannten physiologisch wirksamen Fermente lediglich als Bestandteile des Darmsaftes oder auch intrazellulär als Endoenzyme zur Wirkung gelangen. Ich halte das für möglich, erblicke aber ihre außerordentliche Bedeutung für die Verdauung darin, daß sie in erster Linie extrazellulär im Darmlumen wirken. Nach den Arbeiten Abderhaldens über die Verwertung der Bausteine der Nährstoffe im Organismus dürften hierüber kaum noch Zweifel bestehen.

Sehr interessante Ergebnisse haben Untersuchungen von Extrakten aus der Darmschleimhaut gehabt, die, soweit sie sich auf die kohlenhydratspaltenden Fermente be iehen, auch ziemlich eindeutig sind. Fischer und Niebel (Pr. Akad. d. Wiss. 1896) fanden im Duodenum von Rindern und Schafen keine Invertase, wohl aber bei Pferd und Huhn. Am wichtigsten sind die Beziehungen, die zwischen dem Vorkommen von Laktase und dem Gehalt der Nahrung an Milchzucker bestehen (Weinland, Röhmann und Lappe, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. Bd. 28, 1895). Weinland (Z. f. Biol. Bd. 38, 1898; Bd. 40, 1900) zeigte, daß in der Darmschleimhaut junger, säugender Tiere stets Laktase zugegen war, während sich bei alten ohne Milch ernährten Tieren dieses Ferment nicht nachweisen ließ. Nach längere Zeit fortgesetzter Beigabe von Milch zur Nahrung solcher Tiere ließ sich auch bei ihnen das milchzuckerspaltende Ferment in der Darmschleimhaut wieder nachweisen.

Quantitative Zusammensetzung des Darmsaftes:

	Mensch (Salzberg-Faifel)	Hund (Thiry)	Ziege (Lehmann)	Pferd (Colin)
Wasser:	98,2 %	97 2—97,9	95,3—95,4	98,1
Asche:	1,02 %	0,76—0,97	0,76—0,83	1,45

	Mensch (Hamburger und Hekma, Nagano)	Hund	Lamm
Na_2CO_3	0,22	0,44—0,54	0,37—0,64
Na Cl	0,58—0,67	0,48—0,5	

β) Sekret der Duodenaldrüsen. Das Sekret der Duodenaldrüsen ist nicht rein, sondern nur vermischt mit dem des Oberflächenepithels und der Darmeigendrüsen zu gewinnen. Colin beschreibt ein solches Gemisch vom Pferde als eine schwach alkalische, schleimige Flüssigkeit von salzigem Geschmack. Pawlow und Parastschuk (Z. f. phys. Chem. Bd. 42, 1904) gewannen es beim Hunde und fanden darin sowohl proteolytische wie Labwirkung. Das proteolytische Ferment in diesem Saft erwies sich als Pepsin (Abderhalden und Rona, Z. f. phys. Chem. Bd. 47, 1906), so daß nach diesen Befunden eine funktionelle Identität der Duodenaldrüsen mit den Pylorusdrüsen angenommen werden muß, für die früher schon andere Autoren, besonders Grützner, eingetreten sind. Demgegenüber fanden wir bei Rind, Pferd und Schwein in den Extrakten der abpräparierten Submukosa, die die Duodenaldrüsen enthielt, weder Pepsin noch Labferment, sondern nur ein schwachwirkendes diastatisches Ferment. Ich halte demnach Pylorus- und Duodenaldrüsen auch funktionell nicht für identisch, um so mehr, als die Möglichkeit, daß dem von Pawlow und Parastschuk gewonnenem Safte Sekret echter Pylorusdrüsen beigemischt war, mir nicht ausgeschlossen erscheint.

γ) Die Sekrete des Oberflächenepithels sind nicht unvermischt mit denen der Darmeigendrüsen zu erhalten, ihre Bestandteile also

nicht getrennt zu ermitteln. Dies könnte nur bei den Fischen und anderen Poikilothermen, denen die Darmeigendrüsen fehlen, gelingen. Allerdings darf man bei ihnen keineswegs das Oberflächenepithel mit dem der Säuger und Vögel identifizieren. Einblicke in die Zusammensetzung gewähren einige ältere Untersuchungen, die an Extrakten der Darmschleimhaut angestellt worden sind und sich auf die Feststellung der Anwesenheit von Verdauungsfermenten beschränkten. Man fand darin bei einigen Arten ein bei alkalischer Reaktion wirksames, also dem Trypsin ähnliches, proteolytisches Ferment und Diastase (Krukenberg). Bei manchen Arten (Oblata, Chrysophys, Sparus u. a.) war überhaupt kein Ferment aufzufinden.

δ) Sekrete des Enddarms. Das Sekret der Enddarmschleimhaut, das ebenfalls ein Gemisch aus dem des Oberflächenepithels und der Darmeigendrüsen ist, ist nach Untersuchungen am Menschen wasserhell, dick, klebrig, geruchlos und neutral. Da der Enddarm die Aufgabe hat, als Exkretionsorgan der überschüssigen Mineralsubstanzen des Körpers zu dienen, ist es sehr reich an Salzen. Fermente sind darin kaum enthalten, höchstens findet sich Erepsin (Berlatzki und Strazesko, Bergman), vielleicht auch schwach wirksame Lipase und Diastase (Wakabayashi und Wohlgemuth), von einigen Autoren wird das bestritten. In Extrakten der Blinddarmschleimhaut von Pflanzenfressern fand sich ein schwach wirksames diastatisches Ferment und Invertin (Ellenberger, Scheunert, Bergman, Sawamura), diese Befunde entsprechen ganz der geringen Bedeutung des Enddarms als Verdauungsorgan.

Nochmals sei darauf hingewiesen, daß der Darm, ganz besonders aber der Enddarm, eine sehr wesentliche Bedeutung als Exkretionsorgan besitzt, daß er an der Kotbildung bei allen Tieren erheblich beteiligt ist, und daß beim Menschen und den Carnivoren häufig zum weitaus größten Teile der Kot aus seinen Exkreten besteht. Zelltrümmer und Schleim u. a. bilden somit einen wichtigen Bestandteil der Enddarmabsonderungen.

2c) Fermente und Hormone der Darmschleimhaut. In Extrakten der Dünndarmschleimhaut finden sich außer den erwähnten Fermenten des Darmsaftes und der Enterokinase noch einige biologisch wichtige und interessante Substanzen. Dieselben dürften lediglich im Innern der Zellen befindlich sein und dort, soweit es Fermente sind, auch zur Wirkung kommen, also zu den intrazellulären Fermenten (Endofermenten) gehören. Von diesen sind zwei Fermente Arginase (Kossel und Dakin, Z. f. phys. Chem. Bd. 41, 1904) und Nuklease (Abderhalden und Schittenhelm, Z. f. phys. Chem. Bd. 47, 1906) zu nennen.

Die Arginase vermag die unter den Eiweißbausteinen eine wichtige Rolle spielende Diaminosäure Arginin in Harnstoff und Ornithin zu zerlegen (vgl. den Artikel „Eiweißkörper").

Die Nuklease spaltet die Nukleinsäuren, nachdem sie sie aus ihrer gelatinisierenden a-Form in die leicht lösliche b-Form übergeführt hat, in ihre Bestandteile (vgl. den Artikel „Eiweißkörper").

Auch Antifermente (Antitrypsin, Antipepsin) sind in der Darmschleimhaut gefunden worden (Weinland).

Ferner findet sich in der Darmschleimhaut ein Hormon, das Sekretin, (Bayliss und Starling, J. of Phys. 29), welches für die Erregung der Absonderung des Pankreassaftes und der Galle sowie des Darmsaftes selbst (Delezenne und Frouin) von großer Bedeutung ist. Das Sekretin läßt sich mit verdünnter Salzsäure aus der Dünndarmschleimhaut extrahieren und ruft in die Blutbahn gebracht sofort lebhafte Absonderung der genannten Säfte hervor. Es ist in der Darmschleimhaut in einer Vorstufe als Prosekretin vorhanden, das erst durch Salzsäure in die wirksame Substanz Sekretin übergeführt wird. Das Sekretin ist siedebeständig, also kein Ferment (vgl. den Artikel „Innere Sekretion"). Es sei betont, daß über Natur, Vorkommen, Einheitlichkeit, Verbreitung und Wirkungsweise des Sekretins noch vielfach Unklarheiten bestehen (Popielski, Zentralbl. f. Physiol. Bd 19; v. Fürth und Schwarz, Pflügers Arch. Bd. 124; Zunz, Arch. int. de phys. Bd. VIII).

3. Die Wirkungen des Darmsaftes. Die Wirkungen des Darmsaftes sind, soweit sie die Fortbewegung des Inhaltes begünstigen, in erster Linie an das Vorhandensein der Schleimsubstanz gebunden. Chemische Wirkungen können seitens des Darmsaftes sowohl durch seinen Alkaligehalt (Beteiligung an der Neutralisation des sauren Mageninhalts) als auch durch die in ihm enthaltenen Fermente ausgeübt werden.

3a) Erepsin. Das von Cohnheim (Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 33, 1901) entdeckte Erepsin ist ein peptolytisches Ferment, welches native Eiweißkörper mit Ausnahme von Casein, Protaminen und Histonen gar nicht, die bei der Pepsin- oder Trypsinverdauung entstehenden Peptone aber sehr rasch und vollständig zu Aminosäuren aufspaltet. Es vermag auch das abiurete der Trypsinverdauung widerstehende Polypeptidgemisch (vgl. den Artikel „Pankreas") zu spalten. Durch seine Anwesenheit im Darm ist die immer mehr in ihrer Bedeutung (Abderhalden) erkannte vollständige Aufspaltung des Nahrungseiweiß zu seinen

einfachsten Bausteinen, den Aminosäuren, ermöglicht.

Wie andere Fermente wird das Erepsin durch Hitze unwirksam (59°), am besten wirkt es in einer mit Kohlensäure übersättigten schwachen Alkalilösung (Cohnheim).

3b) Die kohlenhydratspaltenden Fermente sind, von der schwach wirksamen stärkespaltenden Diastase (Amylase) abgesehen, zur Spaltung von Disacchariden befähigt. Von diesen wird Rohrzucker durch Invertase in Traubenzucker und Fruchtzucker, die durch Speichel- und Pankreasdiastase aus Stärke entstehende Maltose durch die Maltase in 2 Mol. Traubenzucker und der Milchzucker durch die Laktase in Traubenzucker und Galaktose gespalten. Die Anwesenheit der genannten Fermente in Darmsaft und Schleimhaut gestattet also auch hier die völlige Aufspaltung der Kohlehydrate der Nahrung zu den assimilierbaren einfachsten Spaltprodukten, den Monosacchariden.

3c) Die Lipase, das fettspaltende Ferment des Darmsaftes (Boldyreff, Umber und Brugsch) spaltet Fette in Glyzerin und Fettsäuren, läßt sich durch Galle nicht in ihrer Wirksamkeit steigern und besitzt wohl gegenüber der mächtigen Wirkung der Pankreaslipase nur untergeordnete Bedeutung.

3d) Enterokinase (Pawlow, Scheprowalnikow) ist die Substanz, welche das vom Pankreas in Zymogenform sezernierte Trypsinogen in Trypsin überführt (vgl. den Artikel „Pankreas“). Pawlow hält die Enterokinase für ein Ferment, da sie durch Siedehitze zerstört wird, doch sind gegen ihre Fermentnatur von anderer Seite Einwände erhoben worden. Die Frage, in welcher Weise die Enterokinase die Aktivierung des Trypsinogens bewirkt, ist noch nicht gelöst. Es könnte sich dabei um eine Fermentwirkung handeln. Hiergegen spricht aber, wie besonders Hamburger und Hekma (J. phys. path. IV) hervorheben, der Befund, daß eine bestimmte Menge Enterokinase auch nur eine bestimmte Menge Trypsinogen zu aktivieren vermag, beide also gewissermaßen in stöchiometrischen Verhältnissen miteinander reagieren. Diese Autoren nehmen nach der von Metschnikoff, Delezenne u. a. aufgestellten Theorie an, daß sich das Trypsinogen erst durch Vermittelung der Enterokinase an das zu spaltende Eiweißmolekül binden und dessen Spaltung bewirken könne, daß also wie nach Ehrlichs Seitenkettentheorie die Enterokinase als „Ambozeptor“, das Trypsinogen als „Komplement“ fungiere. Doch sprechen auch verschiedene Gründe gegen diese Anschauung.

4. **Die Absonderung des Darmsaftes.** 4a) Bildungsorte und histologische Unterschiede in verschiedenen Sekretionsstadien. An der Bildung und Absonderung des Darmsaftes und seiner spezifischen Bestandteile dürfte neben den Darmwanddrüsen auch das Oberflächenepithel und das zytoblastische Gewebe beteiligt sein.

Die Becherzellen des Oberflächenepithels liefern Schleim, aber auch die Zylinderzellen weisen so verschiedene Füllungsstadien mit Sekretgranulis auf (Asher, Stickel), daß man ihre Beteiligung an der Bildung für die Verdauung wichtiger Stoffe nicht leugnen kann. Allerdings dürften sie ihr Sekret nicht nach außen in das Darmlumen ergießen, sondern eher an einer inneren Sekretion beteiligt sein (Asher). Die Zylinderzellen sind bei hungernden Tieren mit Körnchen gefüllt, deren Anzahl bei verdauenden Tieren eine viel geringere ist. Auch durch sekretionsfördernde Mittel, z. B. Pilocarpin, kann man eine wesentliche Abnahme der Anzahl der Körnchen herbeiführen.

Die Becherzellen des Oberflächenepithels und der Drüsen sind vor der Sekretion mit großen blassen Körnchen prall gefüllt. Diese verschwinden während der Sekretion, fließen dabei teilweise zusammen und werden entleert. Gleichzeitig werden offenbar auch schon wieder neue Granula gebildet. Infolge der Entleerung werden die Zellen kleiner und schmäler und die Protoplasmaschicht, die in der sekretgefüllten Zelle nur einen kleinen Raum an der Basis einnimmt, wird größer und kann fast die ganze Zelle ausfüllen. Besonders an den Dickdarmdrüsen, die, wie erwähnt, außerordentlich reich an Becherzellen sind, können diese Unterschiede gut beobachtet und experimentell (Pilocarpin) deutlich gemacht werden.

Wichtige Fermentproduzenten des Darmsaftes sind wohl in den Panethschen Körnchenzellen des Grundes der Darmeigendrüsen zu erblicken (Fig. 4). Sie zeigen während der Verdauung und der Verdauungspausen Verschiedenheiten im Granulagehalt, der während der Verdauungspausen, also im Ruhestadium, groß, während der Verdauung, also im Sekretionsstadium, geringer ist. Bei Kohlenhydratdiät fanden sich bei Mäusen reichliche Körnchen, während Eiweißdiät keine Besonderheiten erkennen ließ. Bei Fettnahrung waren die Granula sehr klein und wurden in reichlicher Menge ins Lumen ausgeschieden (Miram, Arch. mikr. Anat. Bd. 79, 1911).

Auch an den Duodenaldrüsen sind verschiedene Funktionszustände zu erkennen. Während ihre Epithelzellen vor der Sekretion groß und reich an großen Körnchen sind, sind sie nach der Sekretion klein, feingranuliert und arm an großen Granulis.

Endlich scheinen auch nach älteren, übrigens nicht allgemein anerkannten Untersuchungen eigenartige Unterschiede in Größe und Aussehen der Lymphfollikel der Darmschleimhaut bei hungernden und gefütterten Tieren zu bestehen (Hofmeister). Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß die Lymphknötchen bei der Verdauung irgendwie, vielleicht bei der Produktion von Fermenten oder auch bei der Resorption mit intrazellulären Vorgängen beteiligt sind, Sichere Anschauungen bestehen darüber noch nicht, nur dürfte, nach zahlreichen Erfahrungen verschiedener Autoren zu urteilen, die von Delezenne u. a. geäußerte Anschauung, daß in ihnen der Bildungsort der Enterokinase zu suchen sei, nicht berechtigt sein. Nach Triboulet (C. r. biol. Bd. LXIX, 1910) sollen die Lymphfollikel am Ende des Ileums für die Umwandlung von Gallenfarbstoff in Sterkobilin wichtig sein.

Ueber die örtliche Verteilung der Fermente und ihrer Bildungsorte im Darm liegen einander sehr widersprechende Anschauungen vor, nach denen bei verschiedenen Tierarten Verschiedenheiten bestehen. Mit größter Wahrscheinlichkeit dürften die obersten Teile des Mitteldarms als die fermentreichsten angesprochen werden, während afterwärts der Fermentreichtum abnehmen soll (Falloise). Diastase und Invertase (Boldyreff), sowie Enterokinase (Hekma) dürften überall im Darm vorkommen.

4b) Sekretionsreize und Innervation. Die wichtigsten Sekretionsreize werden auf die Darmschleimhaut durch die Berührung mit dem aus dem Magen entleerten Inhalt bewirkt, sie sind verschiedener Art.

Schon allein der mechanische Reiz ist wirksam und veranlaßt Saftproduktion, wie auch daraus hervorgeht, daß Einführung von Sonden u. dgl. in eine Thiry-Vella-Fistel reichliche Sekretion zur Folge hat (vgl. u. a. Boldyreff, Centralbl. f. Phys. Bd. 24, 1910). Ein Hervorrufen von Magensaftsekretion durch mechanische Reize wird bekanntlich geleugnet.

Ferner kommt die hämatogene Erregung der Sekretion durch Hormone in Frage. In erster Linie ist dabei das Sekretin zu nennen, welches in der Darmwand durch Berührung mit den sauren Magenentleerungen entstehen dürfte. Dieses ruft nicht nur die Sekretion von Pankreassaft und Galle, sondern auch von Darmsaft hervor (Delezenne und Frouin, Soc. Biol. Bd. 56, 1906). Auch salzsaure Extrakte verschiedener Organe (z. B. von Oesophagus, Magen, Dickdarm, Speicheldrüsen, Nebennieren, Leber) wirken sekretionsfördernd (Mironescu), andere aus Muskeln, Herz, Gehirn und Pankreas sind dagegen inaktiv. Weiter wirkt nach Pawlow Pankreassaft selbst seinerseits sekretionsfördernd und auch der in distalen Darmabschnitten wieder aufgesaugte Darmsaft befördert die Absonderung (Frouin). Endlich dürften auch in dem in den Darm eintretenden Mageninhalt sekretionsfördernde Substanzen enthalten sein, z. B. Seifen (Frouin). Auf die Duodenalsekretion wirken u. a. steigernd Wasser, Bouillon, Alkohol, Traubenzucker, also häufige Bestandteile der Magenentleerungen (Einhorn). Vom Jejunum und Ileum aus rufen Nahrungs- bezw. Inhaltsbestandteile die Absonderung spezifisch verschiedener Mengen von Duodenalsäften hervor. Besonders kräftig sind die tiefen Spaltprodukte der Nährstoffe wirksam (London, Krym und Dobrowolskaja, Z. f. phys. Chem. Bd. 68, 1910). Neuerdings ist die Bedeutung der hämatogenen Erregung der Darmsaftsekretion durch die Schüler Bickels noch eingehender erforscht worden. Danach veranlassen Injektionen von Molke, Dekokten pflanzlicher Röstprodukte, 1prozentige Kochsalzlösung usw. Darmsaftabsonderung.

Die nervöse Beeinflussung der Darmsekretion ist wenig bekannt, daß aber eine solche vorhanden ist, geht daraus hervor, daß nach Durchschneidung der die Arterien einer Darmschlinge begleitenden Nerven eine sehr reichliche Absonderung von Darmsaft in der betreffenden Darmstrecke einsetzt (Claude Bernard). Dieser „paralytische" Darmsaft enthält die spezifischen Fermente des Darmsaftes (Falloise) und scheint ziemlich dieselbe Beschaffenheit wie der normale Saft zu besitzen (Laf. Mendel). Die betreffenden Nerven scheinen also in erster Linie Hemmungsfasern zu führen. Ueber den Einfluß des Großhirns, der Psyche, auf die Darmsekretion, der für die Magenabsonderung (vgl. den Artikel „Magen") von so außerordentlicher Bedeutung ist, ist nichts sicheres bekannt. Im Hinblick auf den Einfluß psychischer Vorgänge auf die mechanische Funktion des Darmes der experimentell an Tieren nachgewiesen ist, und auch in allgemein bekannten Erscheinungen, z. B. den Angstdiarrhöen zutage tritt, kann eine Beeinflussung der Sekretion kaum bezweifelt werden.

Ueber den Verlauf der Sekretion herrscht noch ziemliche Unklarheit. Während des Hungerns ruht der Darm und nur periodisch, ca. aller 2 Stunden, setzt mit großer Regelmäßigkeit eine geringe, etwa 15 Minuten währende, Sekretionstätigkeit ein (Boldyreff). Während der Darmverdauung dürfte dann eine Steigerung infolge der in Tätigkeit tretenden Sekretions-

reize erfolgen (Pregl, Pflüg. Arch. 61, 1895, Frouin, Soc. Biol. 58, 1905), die während der ganzen Darmverdauung anhalten dürfte und auch in Darmteilen stattfinden soll, die noch nicht mit dem Inhalt in Berührung gekommen sind. Allerdings sind auch dem widersprechende Versuchsergebnisse, besonders Boldyreffs bekannt geworden (Zentralblatt f. Phys. Bd. 18, 1904).

Auch bezüglich der Menge des Darmsaftes sind vorläufig keine sicher gültigen Angaben aufzustellen. Beim Menschen und Hunde scheinen die abgesonderten Mengen nicht sehr bedeutend zu sein (täglich mehrere Hundert ccm). Bei Pflanzenfressern hingegen deuten außer den Befunden an Fisteln auch die großen im Dünndarm anzutreffenden Inhaltsmengen (bis zu 99% Wasser) auf einen großen Umfang der Sekretion hin (täglich mehrere Liter). Selbst ganz grobe Schätzungen der Tagesmenge sind schon deshalb sehr unsicher, weil mit einer Resorption der Darmsekrete in den distalen Darmabschnitten gerechnet werden muß.

London und seine Mitarbeiter haben auch für die Absonderung der Darmsekrete in mathematischen Formeln ausdrückbare Gesetze an ihren Fistelhunden ermitteln können, die vielleicht eine genauere Schätzung der Mengen und Zusammensetzung unter verschiedenen Bedingungen zulassen (Z. f. phys. Chem. Bd. 65, 1910 u. ff.).

5. Mechanik des Darmes. Der leere Darm ruht und führt nur periodisch ca. aller 2 Stunden lebhafte Bewegungen aus (Boldyreff). Die Bewegungen des Darms während der Verdauung sind am in physiologischer Salzlösung befindlichen, überlebenden oder in situ befindlichen Darm (Cohnheim, Magnus, Bayliss und Starling, Elliot und Barclay-Smith u. a.) und auch mit Hilfe der Röntgenmethode (Cannon, Holzknecht, Hertz u. a.) studiert worden. In letzterem Falle wird das Verhalten einer mit einem Kontrastmittel vermischten Nahrung im Darm mit Hilfe des Fluoreszenzschirmes beobachtet.

Sämtliche Bewegungen des Darmes lassen sich entsprechend den von ihnen bewirkten Leistungen in zwei Gruppen einreihen.

1. Bewegungen, die dazu dienen, den Inhalt zu durchmischen und ihn dadurch einerseits mit den Verdauungssäften, andererseits mit der resorbierenden Darmwand in innigste Berührung zu bringen (Mischbewegungen) und

2. Bewegungen, die den Inhalt afterwärts befördern (peristaltische Bewegungen).

Die Bewegungen, die dem einen oder anderen Zwecke dienen, sind nicht durchgängig dieselben, sondern sind in Form und Ausdehnung mehr oder weniger verschieden. Besonders kompliziert sind sie im Enddarm, in dessen proximalen Abschnitten z. B. Antiperistaltik abläuft. Entsprechend ihrem Zwecke ist diese als eine die Mischbewegungen unterstützende Bewegung aufzufassen.

5a) Die Bewegungen des Dünndarms. α) Mischbewegungen und Peristaltik. Die Mischbewegungen des Dünndarms treten in etwas verschiedenen Formen auf. Die Pendelbewegungen bestehen in einem unregelmäßigen Hin- und Herschwingen einzelner Darmabschnitte (Darmschlingen). Diese werden dabei kürzer und enger und wieder weiter und länger. Die Bewegungen werden in erster Linie durch die Tätigkeit der Längsmuskulatur hervorgerufen und sind es, die das eigentümliche Hin- und Herkriechen und Winden des Darmes, das man besonders am in situ befindlichen Darm frisch getöteter Tiere beobachtet, hervorrufen. Sie bewirken ein Hin- und Herfluten des Inhaltes des betreffenden Darmabschnittes. Dabei findet keine Vorwärtsbewegung des Inhaltes statt, sondern nur eine Durchmischung und innige Berührung mit der Darmschleimhaut.

Neben ihnen finden durch die Tätigkeit der Kreismuskulatur bewirkte rhythmische Kontraktionen statt, die mit großer Regelmäßigkeit auftreten und zu den von Cannon mit der Röntgenmethode genau studierten „rhythmischen Segmentierungen" des Inhalts führen. Sie bestehen darin, daß der zunächst zusammenhängende Inhalt einer Darmstrecke durch plötzliche, in regelmäßigen Zwischenräumen auftretende Einschnürungen der Darmwand in kleinere Abschnitte zerlegt wird. Dieser Zustand bleibt kurze Zeit bestehen, worauf eine erneute Teilung eintritt, indem durch neue Einschnürungen die vorhandenen Inhaltsabschnitte geteilt werden, wobei unter Erschlaffung der bisher im Kontraktionszustand befindlichen Darmwandstellen ein Zusammenfließen der bei der ersten Teilung benachbart gewesenen Inhaltsteile stattfindet. Der Vorgang besteht also in einem gleichmäßig über das betreffende Darmstück verteilten, abwechselnden Auftreten von ringförmigen Kontraktionen und Erschlaffung der Darmmuskulatur. Er findet mit großer Regelmäßigkeit statt und dauert stets längere Zeit, etwa ½ bis 1 Stunde an. In dieser Zeit bewegt sich der Inhalt der Darmschlinge kaum vorwärts, er wird lediglich durchknetet und vermischt, ohne seinen Platz im Darm zu verlassen. Der Rhythmus dieser Kontraktionen ist bei verschiedenen Tierarten etwas verschieden. Cannon beobachtete bei der Katze 28 bis 30, bei der Ratte 44 bis 48, beim Hund 12 bis 22, Hertz beim Menschen ca. 7 in der Minute. Der-

selbe Inhaltsabschnitt kann so durch die rhythmische Segmentierung mehr als 1000mal durchknetet werden, ohne seinen Platz im Darm zu wechseln.

Die Mischbewegungen sind von größter Bedeutung für die Spaltung der Nahrungsstoffe durch die Fermente und die Aufsaugung. Sie finden dauernd statt, solange die Verdauung stattfindet und wiederholen sich immer wieder für dieselben Inhaltsanteile in den folgenden Darmstrecken.

Der Forttransport der Nahrung von Abschnitt zu Abschnitt wird durch die zweite Bewegungsart, die peristaltischen oder wurmförmigen Bewegungen bewirkt, die von Zeit zu Zeit einsetzen und die im Dünndarm stets in distaler Richtung verlaufen. An ihrem Zustandekommen ist wesentlich die Kreismuskulatur beteiligt.

Auch die peristaltische Bewegung findet in verschiedenen Formen statt und kann auch mit Mischbewegungen kombiniert verlaufen. Es lassen sich zwei Hauptarten der Peristaltik unterscheiden. Einmal besteht die Bewegung in einer langsamen, nur eine kurze Strecke fortschreitenden Kontraktion, welche dazu dient, die Inhaltsteile einer Darmstrecke von Abschnitt zu Abschnitt des Darmes afterwärts zu treiben. Andererseits können auch über größere Darmstrecken, sogar über die gesamte Länge des Darmes sehr schnelle und kräftige peristaltische Wellen verlaufen, die eine Entleerung seines Inhaltes bewirken. Darauf, daß der Dünndarminhalt vielleicht auch noch durch etwas anders geartete Bewegungen sehr rasch vorwärts bewegt werden kann, deuten die Befunde von Baumstark und Cohnheim (Z. f. phys. Chem. Bd. 65, 1910), hin, die aus der Jejunalfistel eines Hundes alle 14 bis 16 bezw. 30 bis 50 Sekunden bei fester Nahrung schußweise Entleerung erfolgen sahen.

Die Kontraktionen der Kreisfaserschicht, die als Mischbewegungen rhythmisch auftreten, unterscheiden sich wesentlich von den bei der Peristaltik mitwirkenden Kontraktionen. Die ersteren sind ringförmigen Einschnürungen vergleichbar, während die fortschreitende Kontraktion einer peristaltischen Welle sich über eine 4 bis 5 cm lange Strecke ausbreitet. Es ist also bei der Vorwärtsbewegung des Inhaltes eine viel größere Anzahl von Muskelfasern beteiligt als bei der Zerteilung und Durchmischung des Inhalts (Cannon).

Die peristaltische Bewegung ist ein Reflexvorgang (Bayliss und Starling, J. of Phys. Bd. 24, 1899; Bd. 26, 1901), der durch Reizung der Darmschleimhaut, vor allem durch mechanische Reize ausgelöst wird. Dabei erfolgt magenseitig von der Reizstelle eine Kontraktion und afterseitig eine Erschlaffung (Erweiterung) der Darmwand. Auf diese Weise wird der den Reiz ausübende Inhaltsteil vorwärtsgeschoben und löst von dem neuen Orte aus denselben Vorgang aus usf.

In ganz gleicher Weise wirkt jeder Reiz, der eine Dehnung der Darmwand bewirkt, aber auch chemische, thermische und elektrische Reize sind wirksam. Anregend auf die Peristaltik können auch Hormone wirken, so fanden Zuelzer, Dohrn und Marxer gesteigerte Peristaltik durch intravenöse Injektion von Magenschleimhautextrakt. Galle wirkt hemmend auf die Peristaltik ein (Schüpbach). Die Bewegungen des Darmes dürften reflektorisch von distal gelegenen Darmabschnitten beeinflußt werden, denn durch Einspritzen von Darminhalt in den distalen Darmschenkel wurden die Entleerungen aus einer Jejunalfistel verzögert (Baumstark und Cohnheim).

Unter Zusammenwirken der geschilderten Bewegungsformen gestaltet sich der Transport des Chymus durch den Darm derart, daß zunächst die schußweise aus dem Magen entleerten Anteile längere Zeit Mischbewegungen unterliegen und dann durch die im Anschluß hieran einsetzende Peristaltik durch längere oder kürzere Darmstrecken rasch oder langsamer vorwärtsbewegt werden. Sie bleiben dann erneut liegen, Misch- und Pendelbewegungen kneten sie durcheinander und bringen sie mit der resorbierenden Schleimhaut in innige Berührung. Dann rücken sie gelegentlich erneuter Peristaltik in einen tieferen Darmabschnitt zur weiteren Durchmischung und Resorption, bis sie endlich zum Ausgange des Dünndarmes in den Enddarm gelangen. Dadurch, daß die Vorwärtsbewegung nur von Zeit zu Zeit erfolgt, und der Inhalt immer wieder von neuem Mischbewegungen unterliegt, wird das so ungemein für die genügende Verdauung und Resorption wichtige, langsame Vorrücken des Inhaltes erklärlich.

Die Hervorrufung der Peristaltik durch mechanische Reize läßt ihre Hauptaufgabe in dem Transport fester Nahrungsbestandteile erscheinen. Dies dürfte in der Tat der Fall sein, denn je reicher die Nahrung an festen, unverdaulichen Bestandteilen ist, um so schneller findet ihr Transport durch den Mitteldarm statt. Fehlen feste Partikel in der Nahrung, oder wenigstens in den in den Dünndarm gelangenden Magenentleerungen, so ist kein Anreiz für die Peristaltik vorhanden und diese läuft auch nicht ab, oder braucht nicht abzulaufen. Dies zeigten Kreidl und Müller (Pflügers Arch. Bd. 116, 1907) dadurch, daß sie Hunde, bei denen die Muskulatur eines 1 m langen Darmstückes entfernt war, ohne Gesundheitsstörung lange am Leben erhalten konnten. Sobald den Tieren aber Nahrung mit

festen, unverdaulichen Bestandteilen verabreicht wurde, traten schwere Störungen ein, da diese durch die der Muscularis beraubten Darmabschnitte nicht transportiert werden konnten. Auch hieraus ergibt sich die entscheidende Bedeutung des Zellulosegehalts der Nahrung für ihren Transport durch den Darm. Beim Pflanzenfresser findet infolge des stets vorhandenen, die Peristaltik hervorrufenden Reizes ein rascher Transport der Nahrung durch den Darm statt. Beim Fleischfresser ist es umgekehrt. Hieraus ergeben sich höchst interessante Einblicke in die Ursachen, die bei der Ausgestaltung des Darmes mitsprechen, und in die wichtige Bedeutung der Wahl einer richtig zusammengesetzten Kost für das Wohlbefinden von Mensch und Tier.

Wenn eingangs erwähnt wurde, daß zellulosereiche Nahrung die Ausbildung eines langen und weiten Darmes zur Folge hat, so erkennen wir jetzt einen Grund hierfür in dem Einfluß des Zellulosegehaltes auf die Peristaltik. Die rasche Fortbewegung der schwerverdaulichen, zellulosereichen Nahrung würde leicht eine ungenügende Ausnutzung der darin enthaltenen Nährstoffe zur Folge haben. Dem wird dadurch vorgebeugt, daß der Darm wesentlich an Längenausdehnung zunimmt, und daß durch Aussackungen, Poschen usw. anatomische Hindernisse eingeschaltet werden. Dadurch wird aber wiederum genügender Zellulosegehalt der Nahrung eine Bedingung des geregelten, zweckentsprechenden Transportes der Nahrung durch den Darm. Wird einem Pflanzenfresser zellulosefreie Nahrung gereicht, so findet Stagnation der Inhaltsmassen statt und die Tiere gehen zugrunde (v. Knieriem). Bei Beigabe fester unverdaulicher Bestandteile, z. B. Hornspänen, findet hingegen der Nahrungstransport in normaler Weise statt. Es ist also der mechanische Anreiz, den die Zellulose bewirkt, der sie für den Pflanzenfresser als unerläßlichen Nahrungsbestandteil erscheinen läßt. Beim Fleischfresser ist ein solcher Gehalt der Nahrung an festen, schwer oder unverdaulichen Bestandteilen nicht notwendig. Man kann einen Hund mit reinem Fleisch ernähren, nur beobachtet man dann sehr geringen und seltenen in mehrtägigen Zwischenräumen erfolgenden Kotabsatz, während unter Beigabe pflanzlicher Nahrung der Transport durch den Darm nur kurze Zeit beansprucht. In dem Bestreben der Hunde, Knochen und dergleichen feste Bestandteile aufzunehmen, ist sicher auch das Bedürfnis nach einem Anreiz der Darmperistaltik zu erblicken. Auch für den Menschen ist die Bedeutung einer genügend zellulosehaltigen Kost von wesentlicher Bedeutung, da infolge zu geringen Zellulosegehaltes leicht Stagnation und damit Obstipation mit ihren Folgezuständen auftreten. Deshalb ist die Beigabe von Obst, Früchten, zellulosehaltigem Kraut und dergleichen zu der häufig allzu zellulosearmen Kost der Stadtbevölkerung eine wichtige Forderung der Gesundheit (Näheres vgl. bei Cohnheim).

β) Antiperistaltik. Die Fortbewegung des Dünndarminhalts findet normaliter stets nur in einer Richtung vom Magen zum Enddarm statt. Der Dünndarm vermag danach unter normalen Verhältnissen antiperistaltische Bewegungen nicht auszuführen. Den Beweis hierfür erbringen die Versuche mit Gegenschaltung einer Darmstrecke beim Hunde (Mall, Ellinger und Prutz, Arch. f. klin. Chir. Bd. 67, 1902; Bd. 72, 1904), bei denen also ein herausgeschnittenes Darmstück in umgekehrter Richtung in den Darm eingeheilt worden war. Ein solches Darmstück zeigt auf entsprechende Reize normale Peristaltik, treibt also seinen Inhalt magenwärts. Die bis zu einem solchen gegengeschalteten Darmstück laufenden peristaltischen Wellen können also nicht über dasselbe hinweggehen, da es unfähig ist, Antiperistaltik auszuüben. Die Inhaltsanteile stauen sich deshalb davor an und verursachen tödlich verlaufende Störungen. Ernährt man die Hunde mit flüssiger Nahrung, die keinen Anreiz zur Peristaltik ausübt (vgl. oben), so können sie ohne größere Gesundheitsstörung am Leben bleiben. Störungen treten aber sofort ein, wenn unlösliche, feste Bestandteile der Nahrung beigemischt werden. Gewisse ganz leichte, der Darmschleimhaut anliegende Stoffe (Lykopodiumsamen) können, wie Grützner (D. med. Wochenschr. 1894; Pflügers Arch. Bd. 71, 1898) gezeigt hat, auch in umgekehrter Richtung transportiert werden, doch handelt es sich hierbei nicht um Antiperistaltik; als treibende Kräfte können vielmehr nur die Pendelbewegungen in Frage kommen.

Von großer praktischer Bedeutung ist der von Boldyreff (Zentralbl. f. Phys. Bd. 18, 1904; Pflügers Arch. Bd. 140, 1911) entdeckte Uebertritt von Darminhalt in den Magen nach fettreicher Mahlzeit, da hierdurch die Gewinnung des Duodenalinhalts für diagnostische Zwecke möglich ist.

γ) Die Bedeutung der Muscularis mucosae. Die Muscularis mucosae ist am Zustandekommen der eigentlichen Darmbewegungen höchstens in untergeordneter Weise beteiligt. Sie wirkt bei der Sekretion des Darmsaftes durch Zusammendrücken der Drüsen und bei der Aufsaugung durch die Tätigkeit der aus ihr hervorgehenden Zottenmuskulatur mit. Außerdem kommt ihr nach A. Exner (Pflügers Arch. Bd. 89, 1902) eine Abwehrtätigkeit gegen spitze Gegenstände, die im Chymus befindlich, die Darmschleimhaut verletzen könnten, zu. Der sich dabei abspielende Vorgang ist so zu denken, daß durch den infolge der Berührung mit dem spitzen Gegenstand ausgeübten Reiz an der Berührungsstelle eine Erschlaffung der Muscularis mucosae und dadurch ein Zurückweichen der Schleimhaut (Dellenbildung), an den benachbarten Stellen aber eine Kontraktion und dadurch ein Fest-

halten des Gegenstandes hinter der Spitze stattfindet. Durch die peristaltischen Bewegungen des Darmes wird dann z. B. eine auf diese Weise festgehaltene Nadel mit dem stumpfen Ende nach vorwärts fortgetrieben. Der Schutzmechanismus ist in ausgezeichneter Weise tätig, so daß den Versuchstieren (Katzen und Hunden) eine große Anzahl von spitzen Gegenständen, Nadeln usw. ohne Schaden verabreicht werden konnte. Da er auch nach operativer Entfernung der Muskelschicht des Darmes ausgeübt wird, ist er auf die alleinige Tätigkeit der Muscularis mucosae zurückzuführen. Das Reflexzentrum dürfte danach im Plexus submucosus zu suchen sein.

δ) Innervation. Für die Ausübung der motorischen Funktionen sind die autonomen Nervenfasern und -Zentren der Darmwand von weittragender Bedeutung (Magnus). Vor allem ist der zwischen Längs- und Kreismuskulatur liegende Plexus myentericus direkt als motorisches Zentrum zu betrachten. Solange er intakt ist, bewegt sich auch der von allen äußeren Nerven abgetrennte Darm ungestört fort und zeigt sowohl peristaltische als auch Mischbewegungen. Auch Reize, die auf ihn einwirken, haben die regulären Erfolgserscheinungen. So bedingen lokale Reizungen magenseitig von der Reizstelle Kontraktion, afterseitig Erschlaffung, lösen also den der Peristaltik zugrunde liegenden Reflexvorgang aus (Bayliss und Starling). Die Darmwandzentren stehen im lebenden Tierkörper unter der Herrschaft cerebrospinaler und sympathischer zentrifugaler Nerven, und zwar des Nervus vagus und Nervus splanchnicus. Der Vagus führt in erster Linie motorische, aber auch hemmende Fasern (Bayliss und Starling). Reizung des Vagus veranlaßt deshalb nach einer kurzen Periode der Hemmung Steigerung der Darmbewegung. Der Nervus splanchnicus führt nur hemmende Fasern (Pflüger), wird er gereizt, so tritt Hemmung vorhandener Bewegungen ein. Beide Nerven befinden sich im Tonus, d. h. dauernd gehen durch sie Impulse zum Darm und regulieren so seine Bewegungen. Durchschneidet man die Vagi, so tritt infolge des noch bestehenden Splanchnicustonus Hemmung der Bewegung ein (Cannon), während umgekehrt Splanchnicusdurchschneidung infolge des Ausfalls hemmender Impulse eine Steigerung der Darmbewegungen zur Folge hat. Ueber die Zentren der Darmmuskelnerven ist wenig bekannt. Nach v. Pfungen dürften sie in der Gegend des Gyrus suprasylvius anterior und des Gyrus suprasplenialis anterior zu suchen sein. Im allgemeinen dürfte der Dünndarm viel weniger von der äußeren Innervation abhängig sein als die anderen Abschnitte des Verdauungstraktus. Immerhin sind auch Einflüsse des Großhirns auf die Darmbewegungen zu konstatieren gewesen. Diese scheinen nach Cannons Beobachtungen auf den Darm in derselben Weise wie auf den Magen zu wirken. So hemmen Angst-, Schmerz- und Unlustgefühle nach Cannons Befunden die Darmbewegungen. Andererseits können offenbar psychische Zustände auch anregende Einflüsse ausüben (Esselmont, Fubini). Es dürfte nicht zu bezweifeln sein, daß die Beziehungen, die zwischen mechanischer und sekretorischer Funktion des Magens und dem allgemeinen Zustande des Nervensystems bestehen, bis zu einem gewissen Grade auch für den Darm Gültigkeit haben.

5b) Der Uebertritt des Dünndarminhalts in den Dickdarm dürfte schubweise erfolgen, indem der sich am Ileumende ansammelnde Inhalt mit großer Kraft unter Kontraktion der Muskulatur dieses Darmteils und unter Oeffnung des ihn geschlossen haltenden Sphincters in den Dickdarm entleert wird. Dieser Sphincter ilei oder ileocaecocolicus, der sich für gewöhnlich in tonischer Kontraktion befindet, verhindert auch den Rücktritt von Enddarminhalt in den Mitteldarm. Unterstützend wirkt hierbei die Art und Weise der Einmündung des Ileums in den Dickdarm. Diese ist bei verschiedenen Tieren verschieden, zum Teil, z. B. bei den Einhufern, mündet das Ileum in das Caecum (vgl. Fig. 6—10), zum Teil (Mensch, Carnivoren, Wiederkäuer) an der Grenze von Caecum und Colon in den Enddarm ein. Bei Einhufern, Carnivoren und dem Schwein ragt es zapfenförmig oder als Papille in die Höhlung des Enddarms hinein. Beim Menschen findet sich eine Klappe, die Valvula ileocaecalis (colica), besser ileocaecocolica, beim Wiederkäuer ist die Valvula ileocaecocolica eine Ringklappe usw. Durch diese Klappenvorrichtungen wird ebenso wie durch eine zapfenförmige Einmündung der Rücktritt von Dickdarminhalt erschwert oder verhindert. Ein solcher kann unter besonderen Verhältnissen (Grützner, Cannon) bei Hindernissen im Colon (Ellinger und Prutz) und infolge von großen Klystieren (Mensch 600 ccm) eintreten.

Der Sphincter ileocaecocolicus steht unter der Herrschaft des Nervensystems, und zwar wird er vom Nervus splanchnicus versorgt, während der Nervus vagus ohne Einfluß auf ihn ist (Elliot). Reizung des Splanchnicus bewirkt Schluß des Sphincters. Splanchnicusresektion hat allmähliches Nachlassen des Tonus, dauernde Insuffizienz und Degeneration des Sphincters zur Folge. Reizungen der Großhirnrinde am Gyrus

suprasylvius nasalis veranlassen Schluß des Sphincters.

Die zeitlichen Verhältnisse des Uebertritts von Dünndarminhalt in den Enddarm und damit die Zeitdauer des Transports der Nahrung durch den Dünndarm, sind sehr verschieden. Sie hängen in erster Linie von der Peristaltik und damit von der Beschaffenheit der Nahrung, aber auch von der Resorbierbarkeit der Nahrung und der Geschwindigkeit der Magenentleerung, sowie von der Länge des Darmes ab. Endlich wirkt auch die Füllung des Caecums hindernd auf die Entleerung des Dünndarms ein (Cannon). Die Schwankungen in den Zahlenangaben verschiedener Autoren sind aus allen diesen Gründen sehr beträchtlich. Nach Cannon dürften die Kohlenhydrate am schnellsten (nach ca. 4 Stunden), das Eiweiß am langsamsten (nach ca. 7 Stunden) den Dünndarm verlassen und Fette zwischen beiden in der Mitte stehen (ca. 6 Stunden). Beim Pferde trifft man nach 4 bis 6 Stunden schon Bestandteile der letzten Mahlzeit im Caecum und beim Schwein finden sich nach 2 bis 6 Stunden die ersten Anteile daselbst. Beim Hund soll die Entleerung des Dünndarms schon nach einer Stunde beginnen und am Ende der fünften Stunde beendet sein. (Heile.)

5c) Die Bewegungen des Enddarms. Zu den Pendel- und peristaltischen Bewegungen treten im Enddarm noch zwei andere Bewegungsformen, nämlich antiperistaltische Bewegungen und tonische Kontraktionen des Darmes hinzu (Cannon, Am. Journ. of Phys. Bd. 6, 1902; Bayliss und Starling, Journ. of Phys. Bd. 26, 1900; Langley und Magnus, Journ. of Phys. Bd. 33, 1905).

Die Bewegungen, die in den einzelnen Teilen des Enddarmes, die eine sehr mannigfaltige Gestaltung aufweisen können (vgl. S. 871), bei verschiedenen Tieren ablaufen, sind in ihren Einzelheiten sicherlich verschieden, wie auch aus diesbezüglichen vergleichenden Studien (an Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Igel und Frettchen) von Elliot und Barklay-Smith (Journ. of Phys. Bd. 31, 1904) hervorgeht. Keinesfalls dürfen also spezielle Befunde verallgemeinert werden. Immerhin kann man auf Grund der vorhandenen Ergebnisse ganz allgemein behaupten, daß, sowohl was mechanische als auch chemische Funktionen des Enddarmes anlangt, eine Zweiteilung desselben besteht, die äußerlich durch die Beschaffenheit seines Inhaltes gekennzeichnet ist. Der Inhalt des Anfangsteiles des Enddarmes ist dünnbreiig und wasserreich, der des Endabschnittes dick, wasserärmer und schon völlig kotartig.

Im Anfangsteile findet besonders bei den Herbivoren noch eine Nachverdauung statt, indem daselbst die aus dem Dünndarm entleerten Verdauungsfermente zur Wirkung gelangen. Ferner laufen daselbst umfangreiche bakterielle Vorgänge ab, durch die vor allem die durch die Verdauungssäfte nicht angreifbare Zellulose zerlegt wird. Diese bakteriellen Vorgänge erfordern längere Zeit und deshalb müssen die Nahrungsmassen durch geeignete Vorrichtungen festgehalten werden. Diese sind einmal in der anatomischen Ausgestaltung, dann aber auch in der mechanischen Tätigkeit (Antiperistaltik) der Darmwand geschaffen.

In den proximalen Enddarmabschnitten ist der Sitz der Antiperistaltik, die dort überhaupt die regelmäßige Bewegungsart darstellt. Sie hat die Aufgabe, den Inhalt in diesen Darmabschnitten festzuhalten und zu durchmischen. Sie unterstützt die darin ablaufenden chemischen Vorgänge und die Aufsaugung. Die antiperistaltischen Bewegungen ergänzen also die reinen Mischbewegungen. Die dista en Colonabschnitte befinden sich dagegen gewöhnlich im Zustande tonischer Kontraktion. Zahlreiche tiefe ringförmige und dauernd bestehende Einschnürungen der Colonwand teilen den Inhalt in mehr oder weniger große Abschnitte.

α) Der Transport des Enddarminhalts. Am ausführlichsten sind die Bewegungen des Dickdarms bei der Katze mit Hilfe der Röntgenmethode von Cannon studiert worden.

Die aus dem Dünndarm schubweise in den Enddarm eintretenden Inhaltsmassen werden sofort durch antiperistaltische Wellen gegen das Caecum hingetrieben. Die Wellen folgen einander in Serien und laufen nicht fortwährend, sondern in Perioden von etwa 4 bis 5 Minuten Dauer ab, die sich in verschieden langen Zwischenräumen von etwa 20 bis 40 Minuten folgen. Die antiperistaltischen Wellen nehmen ihren Ursprung an der ersten ringförmigen tonischen Einschnürung des Darmes, die den proximalen Darmabschnitt distal abschließt. Man kann ihren Eintritt direkt durch künstliche Hervorrufung einer solchen tonischen Einschnürung veranlassen, auch hängt ihr periodenweises Auftreten mit periodischen Pulsationen der tonischen ringförmigen Einschnürung zusammen (Cannon). Während dieser stundenlang andauernden Antiperistaltik sammelt sich immer mehr Inhalt aus dem Dünndarm an und füllt das Colon immer mehr in distaler Richtung, ohne in die distale Hälfte, die eben durch jene tonische ringförmige Kontraktion der Darmwand abgeschlossen ist, eintreten zu können. In dieser Zeit der Antiperistaltik wird der Inhalt durch die Resorption seitens der Darmwand eingedickt. Durch neu aus dem Ileum eintretende Massen wird das Colon immer mehr gefüllt und der Inhalt distal verschoben. Schließlich wird bei immer weiterem Vorrücken am Ende des proximalen Colons durch kräftige tonische ringförmige Kontraktion ein Teil des In-

halts nach dem anderen abgeschnürt und nun durch einsetzende peristaltische Bewegung zum Rectum hin befördert.

Beim Menschen dürften die Bewegungen des Dickdarms in ganz ähnlicher Weise ablaufen, indem bei ihm Caecum, Colon ascendens und ein Teil des Colon transversum Sitz antiperistaltischer Bewegungen sind (Roith, Mitt. a. d. Grenzgeb. d. Chir. u. Med. Bd. 20, 1903; Holzknecht, Münch. med. Wochenschr. 1909; Bloch, Med. Klin. 1911 u. a.). Nach Beobachtungen von Hertz braucht der Inhalt um jeden der drei Teile des Colons (ascend., transvers. descend.) zu passieren, je 2 Stunden. Im ganzen erfordert also die Passage durch den kurzen Dickdarm nahezu dieselbe Zeit wie der Durchgang durch den 11mal längeren Dünndarm.

Bei Tieren mit sehr großen Blinddärmen, besonders wenn diese noch durch Sphincteren oder Klappen gegen das Colon hin abgeschlossen sind, können die Verhältnisse nicht so einfach liegen. Bei Ratten, die ein ziemlich großes Caecum haben, findet nach Elliot und Barclay-Smith ein direktes Hin- und Herfluten von Inhalt zwischen Caecum und Colon statt, indem letzteres durch Antiperistaltik den Inhalt ins Caecum treibt und dieses ihn durch Peristaltik wieder zurückbefördert. Beim Meerschweinchen liegen die Verhältnisse noch komplizierter, indem hier das Caecum sehr groß ist und zunächst die Entleerungen des Dünndarmes aufnimmt, außerdem ist die Kommunikation zwischen Caecum und Colon durch einen Sphincter resp. eine Klappe verschlossen. Ein Eintritt von Inhalt aus dem Caecum in das Colon kann also nur durch energische Tätigkeit der Muskulatur des Caecums erfolgen. Doch sollen auch hier über das Colon antiperistaltische Wellen laufen, die vielleicht den Inhalt ins Caecum zurücktreiben. Ferner laufen bei diesen Tieren, deren Enddarm Poschenbildung aufweist, auch noch eigenartige Mischbewegungen ab, die besonders im Colon deutlich sind und es als Mischapparat erscheinen lassen. Ein ähnliches Hin- und Herbefördern von Inhalt zwischen Caecum und Colon soll auch beim Kaninchen, dessen Caecum sehr groß ist, stattfinden. Die Entleerung der proximalen Colonabschnitte erfolgt stets erst, nachdem die Antiperistaltik längere Zeit ein afterseitiges Vorrücken verhindert hat. Ist hierbei der Inhalt genügend eingedickt und fest geworden, so sistiert die Antiperistaltik, Peristaltik setzt ein und treibt den Inhalt in die distalen Colonabschnitte.

Wie sich die Mechanik der entsprechenden Darmabschnitte bei den Wiederkäuern und dem Schwein und vor allem dem mit gewaltigem Caecum und Colon ausgerüsteten Pferd gestaltet, ist fraglich. Daß ein Rücktritt von Coloninhalt ins Caecum beim Pferd überhaupt erfolgen kann, ist, nach den anatomischen Verhältnissen zu urteilen, höchst unwahrscheinlich.

Nach dem Vorhergehenden erscheint die antiperistaltische Bewegung der proximalen Enddarmabschnitte als wichtiges Hilfsmittel den Durchtritt des Inhaltes durch den Enddarm zu verzögern, also den Ablauf der Nachverdauung und die Resorption und damit auch die Formung des Kotes zu befördern.

Unter Umständen kann auch ein Rücktritt von Caecal- oder Coloninhalt in das Ileum stattfinden. Doch ist das unserer Meinung nach keinesfalls ein regelmäßiger Vorgang. Klysmen und in diesen suspendierte Teilchen können so bis in den Dünndarm, ja, sogar durch diesen bis in den Magen gelangen (Grützner). Cannon hat an Katzen mit der Röntgenmethode dieses Verhalten nach Verabreichung großer wismuthaltiger Nährklystiere studiert. Es ist danach die Antiperistaltik des Colons, die den Inhalt unter Druck setzt und ihn durch den sich öffnenden Sphincter ilei in den Dünndarm hineintreibt. Für die Rectalernährung mit Hilfe von Nährklystieren sind diese Befunde von großer Bedeutung.

Bei der Betrachtung aller dieser Untersuchungen ist auffällig, daß gerade über die Tätigkeit des Caecums recht wenig bekannt ist. Es ist anzunehmen, daß es bei allen den Tieren, bei denen es nicht als einfaches blindes Ende des Colons oder eine große Aussackung desselben angesehen werden muß, auch besondere Bewegungen auszuführen vermag. Dies muß besonders bei den großen, mächtigen Caeca der Fall sein, wie wir sie bei gewissen Nagern und Perissodaktylen finden. Hier, wo vielfach das Caecum nicht nur gegen den Mitteldarm, sondern auch gegen den übrigen Enddarm durch Sphincteren abgeschlossen ist, also ein ganz selbständiges, mächtiges, einem Magen ähnliches Hohlorgan darstellt, müssen zu seiner Entleerung noch andere Kontraktionen und Bewegungen nötig sein, als einfache Peristaltik. Die muskulösen Bandstreifen solcher Caeca deuten schon darauf hin. Auch eine gewisse Füllung und reichlicher Wassergehalt des Inhalts dürften dazu unbedingt erforderlich sein.

Interessante Einblicke in die Tätigkeit der Caeca verschiedener Tiere gewähren die Versuche Baslers (Pflügers Arch. Bd. 128, 1909). Er zeigte, daß sich im Rattencaecum verschiedenfarbige hintereinander gereichte Nahrung ähnlich wie im Magen schichtet. Dabei wurde der aus dem Ileum eintretende Inhalt der nach der Dünndarm-

mündung zu gelegenen Seite in den Inhalt hineingedrückt. Bei anderen Versuchstieren aber, die nicht wie die Ratte einen nur mittelgroßen, sondern einen sehr großen als selbständiges Organ anzusprechenden Blinddarm besaßen (Kaninchen, Meerschweinchen), war eine solche Schichtung nicht mehr zu beobachten. Hier war völlige Durchmischung eingetreten.

Die Frage nach der Art der die Dickdarmbewegungen auslösenden Reize ist nicht sicher zu beantworten. Es steht aber fest, daß Füllung mit dünnbreiigem Inhalt der proximalen Enddarmabschnitte Antiperistaltik hervorruft. Als ausschlaggebendes Moment dürfte hierbei der von dem Inhalt auf die Colonwände ausgeübte Druck in Frage kommen (Cannon). Dieser veranlaßt das Auftreten und die Pulsationen jener ringförmigen tonischen Kontraktionen am Colon, von denen die antiperistaltischen Wellen ausgehen sollen. Auch chemische Reize dürften in Frage kommen, so steigert die Galle die Dickdarmbewegungen (Schüpbach, Asher).

In den distalen Enddarmabschnitten besteht keine Antiperistaltik mehr, vielmehr wird hier der eingedickte Inhalt durch tonische Kontraktionen in einzelne Abschnitte zerlegt und von Zeit zu Zeit durch ungemein regelmäßige und kräftige peristaltische Wellen afterwärts befördert. Die Entleerung wird durch den Akt der Defäkation bewirkt.

β) Die Defäkation. Während die Ansammlung von Kot dauernd stattfindet, erfolgt die Entleerung periodisch. Auch hierbei bestehen zwischen den verschiedenen Tierarten Unterschiede. Beim Menschen und wohl auch Carnivoren (Katze) findet die Ansammlung von Kot in dem Endabschnitt des Colons (beim Menschen im Colon sigmoideum) statt. Zur Entleerung treten dann kräftige Kontraktionen des betreffenden Colonteils unter Verkürzung desselben durch Kontraktion der Längsmuskulatur ein, wobei der Inhalt in das Rectum geschoben wird. Im Anschluß hieran erfolgt die Entleerung durch den After, die Defäkation. Diese ist ein Reflexvorgang, der durch den Reiz, den die ins Rectum geschobenen Kotmassen auf zentripetale Rectalnerven ausüben, ausgelöst wird. Hierbei erfolgen gesteigerte Kontraktionen der Rectalwand und es tritt Erschlaffung der Sphincteres ani ein, wodurch der sonst durch tonische Kontraktion festgeschlossene After für die durch die Rectaltätigkeit dagegen gepreßten Kotmassen gangbar wird. Gleichzeitig wirkt die Bauchpresse mit und gewisse Tiere (Katze, Hund) nehmen reflektorisch die Defäkationsstellung ein. Nach dem Durchtritt kontrahieren sich die Sphincteren wieder. Die Mitwirkung des M. levator ani ist noch nicht völlig erkannt. Bei gewissen Tierarten unterstützt er die Oeffnung des Afters und verhindert das Zustandekommen eines Vorfalls des Darmes. Das Erheben des Schwanzes, welches bei den Tieren gleichfalls reflektorisch erfolgt, unterstützt die Wirkung des Levator.

Die äußeren Erscheinungen der Defäkation deuten auch wieder auf die Verschiedenartigkeit des Vorganges bei verschiedenen Tieren hin, über die die vorhandenen Kenntnisse nur geringfügig sind. So ist die Einnahme einer bestimmten Defäkationsstellung nur auf gewisse Tierarten beschränkt, während z. B. Einhufer, Wiederkäuer und Schwein während des Gehens, Stehens und sogar Liegens (Rinder) zu defäzieren vermögen.

γ) Die Innervation des Enddarmes (Bayliss und Starling, Cannon). Auch im Enddarm sind es die autonomen Zentren, die seine Bewegungen, vor allem Peristaltik und Antiperistaltik regeln. Die Peristaltik beruht auf demselben Reflex wie im Dünndarm (Bayliss und Starling). Erregende und hemmende Impulse werden ihm durch Sakral- (2 bis 4) und Lumbalnerven (2 bis 4) zugeführt. Die hemmenden Fasern durchlaufen das Ganglion mesentericum caudale, Durchschneidung derselben hat keine dauernden Störungen der Darmbewegungen zur Folge. Erregende Fasern verlaufen in den Nervi erigentes, Reizung derselben hat nach kurzer momentaner Hemmung Kontraktion der Längs- und Kreismuskulatur zur Folge (Bayliss und Starling). Ihre Wirkung soll sich aber nur auf die distalen, bei der Defäkation mitwirkenden Teile erstrecken (Elliot und Barclay-Smith), sie beeinflussen die Antiperistaltik also nicht. Vagusfasern versorgen höchstens noch die proximalen Abschnitte des Enddarms mit motorischen Fasern (Meltzer und Auer).

Auch die Defäkation wird von den Rückenmarksnerven beherrscht, wenn auch die beiden Sphincteren autonome ihren Tonus regelnde Zentren besitzen. Uebergeordnete Defäkationszentren liegen im Lumbal- und Sakralmarke. Von ihnen verlaufen hemmende Fasern im Nervus hypogastricus und motorische im Nervus erigens. Reizung des letzteren kann den geordneten Ablauf der Defäkationsbewegungen zur Folge haben. Beide Nerven führen auch sensible Fasern, nach deren Durchschneidung infolge Ausbleibens des die Defäktaion auslösenden Reizes von der Rectalschleimhaut die Kotentleerung stockt.

Von großer Bedeutung ist der Einfluß des Großhirns. Im Großhirn befindet sich ein übergeordnetes Zentrum, welches

die Kotentleerung beherrscht, das Centrum anale. Es bestehen also hier sensible und motorische Verbindungen der Endabschnitte des Verdauungstraktus mit Rückenmark und Großhirn, die vor allem für die willkürliche Beherrschung der Defäkation, die durch Uebung erlangt werden kann, von Bedeutung sind. Diese ist nicht nur für das gemeinsame Leben der Menschen, sondern auch für die Tiere ein unbedingtes Erfordernis, da sie gestattet, die Defäkation in weiten Grenzen auf den für das Individuum geeignetsten Zeitpunkt zu verschieben. Auch die große Bedeutung der sensiblen Nervenfasern des Rectums wird hierdurch hervorgehoben. Durch diese wird es vermittelt, daß dem Individuum das Bedürfnis einer Kotentleerung zum Bewußtsein gelangt, so daß durch den Willen die Kotentleerung zeitlich reguliert werden kann. Die Herrschaft des Großhirns zeigt sich auch in den unwillkürlichen Defäkationen bei großen seelischen Erregungen an.

6. Die Bedeutung des Darmes für die Verdauung. Die Umwandlung, die die Nahrungsstoffe im Darm erleiden, wird ausführlich im Artikel „Verdauung" behandelt werden. Hier sei nur zusammenfassend auf die Bedeutung des Darmes für die Verdauung eingegangen. Der Dünndarm ist das für die Verdauung wichtigste Organ; der Magen hat nur vorbereitende Funktionen zu erfüllen, der Enddarm gewissermaßen die Aufräumungsarbeiten zu verrichten. Im Dünndarm findet sich in den Fermenten und sonstigen physiologisch wichtigen Bestandteilen des Pankreassaftes, der Galle und des Darmsaftes das ausgezeichnetste und vollständigste Handwerkszeug, mit dem allein der Endzweck der Verdauung, den uns besonders Abderhaldens neue Forschungen immer genauer erkennen lassen, die Aufspaltung der Nährstoffe in ihre einfachsten Bausteine erreicht werden kann. Gleichzeitig ist der Dünndarm das Resorptionsorgan par excellence, welches sofort die aufsaugbaren Verdauungsprodukte dem Säftestrom des Körpers zum weiteren Transport zuführt. Der Dünndarm besorgt dies in so ausgezeichneter Weise, daß am Ende des Ileums beim Menschen und Carnivoren die Ausnutzung der Nahrung nahezu vollständig vollendet ist. Der Dünndarm ist unentbehrlich, wenn man auch größere Darmstrecken (bis zu $^7/_8$ bei erhaltenem Magen und Enddarm), ohne unbedingt den Tod herbeizuführen, exstirpieren kann, so muß doch immerhin eine gewisse Länge des Dünndarmes erhalten bleiben. Magen und Enddarm sind dagegen, wie zahlreiche Erfahrungen beweisen, nicht lebenswichtig. Der Enddarm besorgt die letzte Nachverdauung der Nahrungsstoffe und die Vollendung der Resorption sowie die Eindickung des Darminhaltes und Formung des Kotes. Hand in Hand geht hiermit seine Funktion als Exkretionsorgan, welche zur Abscheidung überflüssiger Körperbestandteile und Stoffwechselschlacken und damit zur Bildung des Kotes führt. Die Defäkation, die wir ebenfalls als eine Funktion des Enddarmes kennen gelernt haben, beschließt die Tätigkeit des Darmes.

Bei den Wirbellosen ist die Aufgabe des Darmes, soweit ein solcher überhaupt vorhanden ist, vielfach noch eine weitere, indem er nicht allein die Spaltung und Aufsaugung der Nährstoffe vermittelt, sondern noch als Reserve- und Aufspeicherungsorgan für diese dient. Ja, bei gewissen Arten vermittelt er sogar den Transport der Verdauungsprodukte zu den Stellen des Körpers, an denen sie verbraucht werden sollen, übernimmt also die Funktionen, die Blut- und Lymphgefäßsystem in dieser Hinsicht bei den Vertebraten erfüllen. Die zahllosen, hier offenbar bestehenden Variationen, die meist nur durch flüchtige Streiflichter von der Forschung erhellt sind, fordern ein genaueres Studium aller dieser Fragen in Spezialwerken (Weinland, Biedermann) und schließen eine genauere Erörterung an dieser Stelle aus.

Literatur. **W. Biedermann**, *Vergleichende Physiologie der Verdauung in Wintersteins Handbuch der vergl. Physiologie Bd. II, Teil 1. Jena 1911.* — **Th. Brugsch**, *Dünndarm und seine Sekrete. Oppenheimers Handbuch der Biochemie Bd. III, Teil 1, S. 102. Jena 1910.* — **W. B. Cannon**, *The Mechanical Factors of Digestion. London 1911.* — **O. Cohnheim**, *Physiologie der Verdauung und Ernährung. Berlin, Wien 1908.* — **Derselbe**, *Verdauung in Nagels Handbuch der Physiologie Bd. II. 1906.* — **W. Ellenberger**, *Handbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie Bd. III. Berlin 1911.* — **Derselbe**, *Beiträge zur Frage des Vorkommens, der anatomischen Verhältnisse und der physiologischen Bedeutung des Caecums, des Proc. vermiformis usw. Arch. f. (Anat. u.) Phys. 1906. S. 139.* — **W. Ellenberger und A. Scheunert**, *Lehrbuch der vergleichenden Physiologie der Haussäugetiere. Berlin 1910.* — **W. Ellenberger und H. Baum**, *Handbuch der vergleichenden Anatomie der Haustiere. Berlin 1909.* — **O. R. Elliot und E. Barclay-Smith**, *Antiperistalsis and other muscular activities of the colon. J. of phys. Bd.* **31**, *1904. S. 272.* — **Gadow**, *Vögel. Bronns Klassen und Ordnungen des Tierreiches Bd. VI, 4, 1. Leipzig 1891.* — **Gegenbaur**, *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere. Leipzig 1901.* — **P. Grützner**, *Zur Physiologie der Darmbewegungen. D. med. Wochenschr. 1894. S. 897.* — **Derselbe**, *Ueber die Bewegung des Darminhaltes. Pflügers Arch. Bd.* **71**, *1898. S. 492.* — **O. Hammarsten**, *Lehrbuch der physiologischen Chemie. Wiesbaden 1910.* — **R. Heiden-**

hain, *Physiologie der Absonderungsvorgänge in Hermanns Handbuch der Physiologie Bd.* 5. *Leipzig 1880.* — ***R. Magnus***, *Die Bewegungen des Verdauungsschlauches. Ergebnisse d. Physiologie Bd. VII, 1908.* — ***R. Maly***, *Chemie der Verdauungssäfte und der Verdauung in Hermanns Handbuch der Physiologie Bd.* 5. *Leipzig 1883.* — ***A. Oppel***, *Vergleichende mikroskopische Anatomie der Wirbeltiere Bd. II. Jena 1897.* — ***A. Scheunert***, *Vorgänge im Enddarm in Oppenheimers Handbuch der Biochemie Bd. III, Teil 2. Jena 1909.* — ***E. Starling***, *Ergebnisse der Physiologie I. Biophysik 1902. S. 455.* — ***E. Weinland***, *Verdauung und Resorption bei Wirbellosen. Oppenheimers Handbuch der Biochemie Bd. III, Teil 2. Jena 1909.* — ***O. Zietzschmann***, *Der Verdauungsapparat der Vögel in Ellenbergers Handbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie Bd. III. Berlin 1911.*

A. Scheunert.

Darwin
Charles Robert.

Enkel des folgenden, geboren am 12. Februar 1809 zu Shrewsbury, gestorben am 19. April 1882 auf seinem Landgute Down. Er studierte von 1825 ab in Edinburg Medizin und bezog 1828 das Christ College in Cambridge, wo er, da ihn Anatomie und Chirurgie nicht fesseln konnten, zur Theologie übersattelte. Allerdings kam er auch hier mit der Naturwissenschaft durch den Botaniker Henslow in Berührung. Er wurde ein eifriger Käfersammler und war im Begriff geologische Studien zu ergreifen. Eine Wendung in seinem Leben trat ein, als Kapitän Fitzroy ihm die Gelegenheit gab, an seiner Expedition als Naturforscher teilzunehmen. Am 27. Dezember 1832 trat er seine Fahrt auf dem „Beagle" an. Sie ging zunächst nach Brasilien, dann durch die Magelhaenstraße bis Peru hinauf, über die Galapagosinseln und die Südsee nach Neuseeland und Australien und von dort über Südamerika nach England zurück. In dieser fünfjährigen Reisezeit hat Darwin sich vollständig selbständig zum Naturforscher entwickelt und zwar sowohl als Zoologe wie als Geologe. Er brachte einen gewaltigen Schatz von Kenntnissen und Ideen mit zurück, denn er hatte sich nicht auf das Sammeln beschränkt, sondern war immer bestrebt gewesen, in den geschauten Einzeltatsachen die größeren Zusammenhänge zu sehen. Es eröffneten sich ihm hier die Probleme der Erd- und Tiergeschichte, die später Gegenstände besonderer Werke wurden. Nach längerem Aufenthalt in London zur Ausarbeitung seiner Reiseergebnisse (Korallenriffe 1842) und im Verkehr mit bedeutenden Männern (Lyell), siedelte er auf ein Landhaus in Down über. 1846 gab er seine Bearbeitung der Cirripedien heraus, die eine in achtjähriger Arbeit entstandene vollständige Monographie dieser Tiergruppe darstellt. Hierdurch wurde Darwins Ruf als einer der gediegensten Zoologen begründet. Nach der Lektüre von Malthus' Essay on population bilden sich bei ihm die ersten Ansätze seines späteren Lehrgebäudes aus, die er in zwei Niederschriften 1842 und 1844 festlegte. Schon aus seinen ersten von ihm in Südamerika angestellten Beobachtungen hatte er die Unsicherheiten der bisher gültigen Klassifikation der verschiedenen Tierarten erkannt. Nach weiteren sehr eingehenden Beobachtungen und Ueberlegungen über diesen Gegenstand entschloß er sich schließlich, auf den Rat Lyells, sein später so berühmt gewordenes Werk On the origin of species by means of natural selection (Lond. 1859, deutsch von Bronn, 2. Aufl., Stuttgart 1863. Nach der 6. Auflage deutsch von V. Carus, 6. Aufl. Stuttgart 1876) herauszugeben. Einen Hauptanstoß zur Veröffentlichung gab eine Zuschrift von Wallace 1858, der eine gleichlautende Theorie gefunden hatte. Der buchhändlerische Erfolg dieses Werkes war glänzend. Es war schon am ersten Tage der Herausgabe vergriffen und auch die zweite mehr als doppelt so große Auflage war ebenfalls sehr schnell erschöpft. Der Erfolg des Werkes dagegen trat erst sehr langsam hervor, namentlich in seiner Heimat, wo Darwin zuerst außerordentlich scharfen Widerspruch und sehr wenig Zustimmung fand. In Deutschland allerdings fand er einen einzigen Jünger, der ihm im Sturme gefolgt ist und das ist Ernst Haeckel, dessen hohe Begeisterung für die neue Lehre die Kraft hatte, sich über alle Vorurteile hinwegzusetzen. Er ward so geradezu zum Apostel, ja zum Propheten Darwins.

In den nächsten Jahren wandte Darwin sich nun vorwiegend botanischen Untersuchungen zu. Als bedeutendste Arbeit dieser Art ist die Befruchtung der Orchideen 1862 zu betrachten. 1868 gab er das 1860 schon begonnene Werk über The variation of animals and plants under domestication (Lond. 1868, deutsch von C. Carus, 2 Bde. Stuttgart 1868, 3. Aufl. Stuttgart 1875) heraus. Die Konsequenzen seiner Lehre auch in Anwendung auf den Menschen zog er in seinem Werk über: The descent of Man and selection in relation to Sex (2 Bde. London 1872, deutsch von V. Carus, Stuttgart 1871, 4. Aufl. Stuttgart 1882), dem sich in dem folgenden Jahre The expression of the emotions in man and animals (London 1872, Deutsch von V. Carus, Stuttgart 1872, 2. Aufl. Stuttgart 1874) anschloß. Als weitere Arbeiten sind noch zu nennen:

Zoology of the voyage of H. M. Ship Beagle (5 Bde. London 1840 bis 1843), Journal of researches into the natural history and geology of the countries (2. Aufl. London 1854), Voyage of a naturalist round the world (London 1845, deutsch von Carus, Stuttgart 1875), Monograph of pedunculated and sessile Cirripedia (2 Bde. London 1851 bis 1853), On fossil Cirripedia, On the various contrivances by which British and foreign orchids are fertilised, etc. (London 1862, deutsch von Carus, 2. Aufl. Stuttgart 1877), The movements and habits of plants (2 Aufl. London 1875, deutsch von Carus, Stuttgart 1876), The power of movements in plants (London 1880, deutsch von V. Carus, Stuttgart 1881), The formation of vegetable mould through the action of worms (London 1881, deutsch von V. Carus, Stuttgart 1882).

Darwin kann mit Recht als der Vater der modernen Zoologie, ja der modernen Naturwissenschaft betrachtet werden. Wohl selten hat eine Lehre einen so durchgreifenden Gedankeneinfluß auf unsere wissenschaftlichen Betrachtungen gewonnen, wie die Lehre von der Entstehung

der Arten, der Deszendenz- und Selektionstheorie. Auch ist wohl niemals die Arbeit eines einzelnen Menschen von so tiefer nachhaltiger Einwirkung auf die davon berührten Wissenschaften gewesen, als es Darwins Aufstellung, Begründung und Anwendung des genetischen Grundgedankens war. In allen Lehren vom Leben hat er sich unwiderstehlich durchgesetzt. Mit Recht kann man ihn als den Copernicus der modernen biologischen Wissenschaften bezeichnen.

Literatur. **V. Carus**, *Charles Robert Darwin. In „Unsere Zeit" 1882.* — **J. W. Spengel**, *Charles Darwin, Rede gehalten am 11. Februar 1909.* — **W. May**, *Die Darwin-Jubiläumsliteratur 1908—1910. Zusammenfassende Uebersicht, Zool. Centralbl. Bd. XVII, 1910.*

W. Harms.

Darwin
Erasmus.

Geboren am 12. Dezember 1731 zu Elton in der Grafschaft Nottingham, gestorben zu Derby am 10. April 1802. Studierte in Chambridge und Edinburg Medizin und begann dann eine Praxis in Nottingham, die er später nach Lichfield und noch später nach Derby verlegte. Er trat sowohl als Dichter wie als Naturforscher hervor. In seinem Botanic Garden 1781, dem er 1789 einen zweiten Teil unter dem Titel Loves of the plants zufügte, suchte er die Wissenschaft mit der Poesie zu vereinigen. Diese botanisch-ökonomischen Lehrgedichte entsprangen seiner Liebhaberei für Gartenbau und seinen pantheistischen Neigungen. Sein Hauptwerk ist die vierbändige Zoonomia, die 1794 bis 1796 entstand. In diesem Werke sind tiefsinnige Spekulationen über Artveränderungen, Anpassung, vernachlässigte rudimentäre Organe usw. enthalten. Für seine Theorie der Entwickelung der Lebewelt nimmt er innere Ursachen als die treibenden an, denen allerdings der Kampf ums Dasein und das Ueberleben des Passenden zu Hilfe kommen. Dieses Werk ist zunächst wenig beachtet worden. Cuvier hat allerdings seinen hohen Wert schon erkannt. Er reiht Darwin unter die Vitalisten ein. Die eigentlichen bedeutenden Ideen des Werkes sind erst nach Verdienst gewürdigt worden, als sein Enkel Charles Darwin selber auf den Ahnherrn hinwies. Die Hauptideen finden wir auch bei letzterem, allerdings fest auf Tatsachen begründet, wieder. Es ist indessen wohl sicher, daß Charles Darwin die Zoonomie seines Großvaters nicht vor seiner Weltreise gekannt, jedenfalls nicht bewußt gewürdigt hat. Von seinen übrigen Werken sind noch zu erwähnen: Phytologia, or the philosophy of agriculture and gardening (London 1800), The Temple of nature, or the origin of society (London 1803).

Literatur. *Lebensbeschreibung von* **Miss Seward.** *London 1804.* — **Burckhard**, *Geschichte der Zoologie. Leipzig 1907.*

W. Harms.

Daubrée
Gabriel Auguste.

Geboren am 25. Juni 1814 zu Metz, gestorben am 29. Mai 1896 zu Paris. Seit 1832 studierte er an der Ecole polytechnique und der Ecole des mines, wurde 1838 Bergingenieur und 1839 Professor der Mineralogie und Geologie in Straßburg. Im Auftrage der Regierung bereiste er England, Schweden und Norwegen. 1861 erhielt er die Professur für Geologie am Muséum d'histoire naturelle und 1862 die für Mineralogie an der Ecole des mines, deren Leitung er von 1872 bis 1884 inne hatte.

Die Geologie verdankt Daubrée außer einer geologischen Karte (1849) und Beschreibung (1852) des Niederelsaß die Erschließung eines ganz neuen Gebietes durch die Anwendung des Experimentes, wie z. B. in der Untersuchung über die Bedeutung von überhitzten Wasserdämpfen für die Metamorphose. Für die Mineralogie sind seine Arbeiten über die künstliche Darstellung zahlreicher Mineralien und über die chemische Zusammensetzung und Synthese der Meteoriten von Wichtigkeit. Seine Untersuchungen sind zumeist in den Annales des mines, Comptes rendus und Bulletins de la société géologique veröffentlicht. Besonders hervorzuheben sind: 1859 Etudes et expériences synthétiques sur le métamorphisme et la formation des roches cristallines; 1868 Rapport des progrès de la géologie expérimentale; 1879 Etudes synthétiques de géologie expérimentale (deutsch von Gurlt, Braunschweig 1880); 1886 Les Météorites et la constitution du globe terrestre.

Literatur. *Nachruf im Bulletin de la société franç. de minéralogie 1896, XXIV, 153 und im Bulletin de la société géologique de France 1896, XXIV, 345.*

K. Spangenberg.

Davy
Sir Humphry.

Geboren am 17. Dezember 1778 in Penzance in Cornwallis, gestorben am 29. Mai 1829 in Genf. Er war der Sohn eines armen Holzschnitzers, kam 1795 zu einem Chirurgen und Apotheker in die Lehre, wurde 1798 Chemiker an der Pneumatic Institution des Dr. Beddoes in Clifton bei Bristol, 1801 Lehrer der Chemie an der Royal Institution in London, 1812 gab er diese Stellung auf und lebte forthin als Privatmann; um diese Zeit schloß Faraday sich ihm als Schüler an. Davys Arbeiten haben auf die Entwickelung der Lehre von der Elektrolyse einen entscheidenden Einfluß gehabt und ließen im besonderen die Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Kräften klarer hervortreten. 1806 begann er seine Untersuchungen über die Einwirkung des elektrischen Stroms auf chemische Verbindungen. 1815 konstruierte er die Sicherheitslampe, die seinen Namen trägt. 1821 veröffentlichte er seine kinetische Theorie der Wärme, 1813 eine Untersuchung über den Lichtbogen, den er wahrscheinlich 1808 als Erster beobachtete, und 1821 über die Ablenkung des Lichtbogens im Magnetfeld, im gleichen Jahre bestimmte er die Leitfähigkeit von Metallen. Die Chemie verdankt ihm die Entdeckung des Kaliums, Natriums, Bors, der Erd-

alkalimetalle. Von 1820 bis 1827 war er Präsident der Royal Society.

Literatur. ***Paris,*** *The life of Sir H. D. London 1831.* — ***J. Davy,*** *Memoirs of the life of Sir H. D. Deutsch von Neubert. Leipzig 1840.* — *Fragmentary remains, literary and scientific of Sir H. D. London 1858.* — ***T. F. E. Thorpe,*** *H. D., Poet and Philosophor, 1896.*

E. Drude.

Decken.

Man unterscheidet eruptive Decken, bei denen andere Gesteine durch Lavamassen überdeckt werden (vgl. den Art. „Lagerrungsform der Gesteine") und Ueberfaltungs- oder Ueberschiebungsdecken, bei denen die Ueberdeckung durch gebirgsbildende Prozesse bewirkt wird (vgl. den Artikel „Gebirge der Erde").

Deflation

ist die Abtragung von Landmassen durch die Tätigkeit des Windes (vgl. den Artikel „Atmosphäre").

De Geer
Charles.

Geboren am 10. Februar 1720 in Schweden, gestorben am 8. März 1778 in Stockholm. Verlebte einen Teil seiner Jugend in Holland, wo er auch zuerst Naturwissenschaft studierte (in Utrecht). Von dort ging er nach Upsala, wo er bald durch Beerbung seines Onkels zu einem reichen Manne wurde und sich industriellen Unternehmungen, besonders dem Bergbau zuwandte. Er vernachlässigte indessen keineswegs seine naturwissenschaftlichen Studien. Die Akademie in Stockholm machte ihn zu ihrem Mitgliede, zu deren Berichten er eine Reihe interessanter Mitteilungen beitrug. Besonders hat er sich sehr eingehend mit den Insekten beschäftigt, wovon sein Werk: Mémoires pour servir à l'histoire des insectes, Stockholm 1752 bis 1778, 7 vol. in 4°, Zeugnis ablegt. Dieses Werk enthielt die Beschreibung von mehr als 1500 Species. Einen großen Einfluß auf seine entomologischen Arbeiten hat Réaumur gehabt, wie er denn auch fast immer unter dem Namen „Réaumur suédois" veröffentlichte. Beide Autoren haben denn auch wohl die klarsten, vielhaltigsten und inhaltsreichsten entomologischen Arbeiten der damaligen Zeit geliefert.

Seine reichhaltige entomologische Sammlung, die seine Witwe der Akademie der Wissenschaft von Stockholm vermachte, war eine Zierde derselben.

Literatur. *Biographie universelle. Bd. 17, 1816. Bergmann. Torbern Olof: Aminuelse — tal öfver Kgl. Mjts. Tro — Man Hr. C. de Geer Stockholm 1779.*

W. Harms.

Delpino
Federico.

Er wurde am 17. Dezember 1833 in Chiavari (Italien) geboren und erhielt am dortigen Seminar seine Vorbildung. Im Jahre 1849 bezog er die Universität Genua, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren, mußte jedoch sehr bald aus Mangel an Mitteln seine Studien aufgeben. Er trat als Zollbeamter in den Dienst des Finanzministeriums und blieb dortselbst, seine Mußestunden botanischen Exkursionen und Beobachtungen widmend, bis 1867. Er wurde darauf Assistent am Botanischen Institut in Florenz und 1871 Lehrer der Naturwissenschaften an der höheren Forstschule in Vallombroso (Toscana). Im Jahre 1873 begab er sich zur Teilnahme an einer Weltumsegelung auf die Fregatte „Garibaldi", mußte die Reise jedoch schon in Rio de Janeiro wegen Krankheit unterbrechen und nach Italien zurückkehren. 1875 wurde er Professor und Direktor des Botanischen Gartens in Genua. 1884 siedelte er nach Bologna und 1894 nach Neapel über, wo er am 14. Mai 1905 starb.

Delpino ist vor allem als einer der Begründer der Pflanzenbiologie, speziell der Blütenbiologie anzusehen, die er in überaus zahlreichen, hier nicht näher anzuführenden Arbeiten während eines vierzigjährigen Zeitraumes (von 1865 an) behandelte. Neben den Schriften über die Bestäubungsbiologie der Blüten sind namentlich auch solche über „extranuptiale Nektarien", über „Ameisenpflanzen" (Myrmecophilie), über carnivore Schlauchpflanzen, Heterokarpie, Viviparie, Verbreitung der Samen und Früchte usw. bedeutungsvoll geworden. Auch auf morphologischem Gebiet hat sich Delpino hervorragend betätigt. Genannt sei seine „Teoria generale sulla Fillotassi" (Genua 1883). Andere morphologische Arbeiten behandeln die Entstehung gefüllter Blüten, die Ursache der Zygomorphie usw. Seine „Applicazioni di nuovi criterii sulla classificazione delle piante" (Bologna 1888 bis 1896, in 6 Abhandlungen) erstreben die Anwendung der biologischen Betrachtungsweise auf die Systematik. Pflanzengeographischer Natur sind u. a. seine „Studi di geografia botanica secondo un nuovo indirizzo" (1898) u. a., in der besonders die Bedeutung biologischer Faktoren für die jetzige Verbreitung der Pflanzen behandelt wird.

Literatur. ***O. Penzig,*** *Berichte der Deutschen Botan. Gesellsch., Bd. 23 (1905) S. 30 bis 43. Dort ein Schriftenverzeichnis.*

W. Ruhland.

Deltabildungen

Die in Seen und Meeren von den Bächen und Flüssen an ihrer Mündung abgesetzten Sinkstoffe. Die neugebildeten Landmassen haben eine dem griechischen Buchstaben Delta Δ ähnliche Ausbreitung (vgl. den Artikel „Flüsse").

Dendriten

nennt man moosartig verästelte meist aus Mangan- oder Eisenerzen, manchmal auch aus anderen Mineralien bestehende Kristallskelette, welche man früher für Versteinerungen hielt (vgl. den Artikel „Kristallisation").

Denken.

1. Die Denkvorgänge im Anschluß an die Wahrnehmungen (Abstrahieren, Vergleichen, Zusammenfassen). 2. Vorstellungen und Denken. 3. Denken und Sprechen.

1. Die Denkvorgänge im Anschluß an die Wahrnehmungen (Abstrahieren, Vergleichen, Zusammenfassen). Wir folgen einem bewährten Forschungsprinzip, wenn wir die Prozesse des Denkens zunächst in unseren Wahrnehmungen aufsuchen. Das uns durch die Sinne zufließende Empfindungsmaterial erfährt eine psychische Verarbeitung durch die Vorgänge der Abstraktion und der Ergänzung, durch Vergleich und Kombination, Synthese und Analyse. Die bekannte Erscheinung der Ergänzung wird zweckmäßig bei den Gedächtnistatsachen behandelt, die übrigen Prozesse rechnen wir zum Denken.

Was die experimentelle Forschung bis heute über sie zutage gefördert hat, kann unter 3 Gesichtspunkte gebracht werden.

1a) Abstrahieren. Abstraktionsexperimente hat Külpe zuerst angestellt. Er exponierte $^1/_8{}''$ lang optische Komplexe und stellte verschiedene Beobachtungsaufgaben. Bald wurde verlangt, daß die Einzelelemente, bald, daß ihre Zahl bestimmt werde; es waren nur 12 Buchstaben, die zu sinnlosen Silben zusammengeordnet werden konnten. Bald mußte die Farbe der Teilkomplexe, bald ihre Anordnung im Gesichtsfeld, d. i. die Figur, beachtet werden, die sie zusammen bildeten. Es kam zu lebhaften Abstraktionsvorgängen. Die Figur z. B. konnte erfaßt und beschrieben werden, während die Formen der Buchstaben und ihre Farbe völlig unbeachtet blieben und darum auch nicht angegeben werden konnten. Was dagegen so eng zusammengehört, wie die Form und die einheitliche Farbe eines Buchstabens, das ist auch durch isolierte Beachtung nur unvollständig voneinander zu trennen. Von spezielleren Gesetzmäßigkeiten, die hier gelten, ist noch wenig bekannt.

Schlagend tritt in den Zahlenergebnissen der Versuche der überragende Einfluß hervor, den die Vorbereitung des Beobachters ausübt, die Aufgabe, die er vor der Exposition übernimmt. Die Auswahl der beachteten Momente oder Teile des Komplexes erfolgt ganz konform dem bewußten Ziel der Beobachtung. Die Abstraktion ist in diesen Versuchen zunächst als eine durch ein bewußtes Ziel determinierte Beachtung zu bezeichnen. Es dürfte aber noch anderes hinzukommen. In dem Artikel „Aufmerksamkeit" ist zusammengestellt, was über die hier geltenden Zusammenhänge aus der experimentellen Erfahrung sich bis heute ergeben hat. Auch die Wiederholung eines Elements in sukzessiv gebotenen Komplexen ist ein Faktor, der wahrscheinlich die Heraushebung begünstigt. Und wir haben Gründe, anzunehmen, daß die primitiven Abstraktionsvorgänge beim Kind und den Tieren in erster Linie auf dem Wiederholungseinfluß beruhen. Das häufig Wiederkehrende an den Dingen tritt heraus und bildet in den zurückbleibenden Vorstellungen einen festen Kern, das Wechselnde tritt zurück und wird verwischt. Versuche, den Wiederholungsfaktor quantitativ zu bestimmen, haben noch zu keinem greifbaren Resultat geführt.

Genauer studiert sind die Prozesse, durch die es gelingt, aus einem einzigen Komplexe zwei gleiche Elemente herauszufinden. Man hat dazu einfache, sinnlose Figuren zu Gruppen zusammengestellt, die kurze Zeit exponiert werden. Der unerfahrene Beobachter meint da zunächst, er müsse jedes einzelne Element nacheinander mit den übrigen vergleichen. Die Erfahrung aber lehrt, daß eine weitgehende Abkürzung dieses umständlichen Verfahrens möglich ist. Auch summarische Vergleiche beträchtlicher Teilgruppen, die bis zu 6 Elementen enthielten, führen zum Ziel. Ja, wenn die Gruppe nur nicht zu groß ist, genügt oft eine Gesamtbeachtung des ganzen Komplexes. Wer nur gespannt auf das Ganze schaut und abwartet, kann sicher sein, daß sich ihm häufig nach kurzer Zeit die Gleichen von selbst herausheben, manchmal förmlich entgegenspringen. Da haben unbewußte Prozesse die Rolle des bewußten Vergleichens übernommen. Es ist gelungen, die Hauptphasen dieses Vorgangs an besonderen Wirkungen zu erkennen. Sie zu schildern, würde hier zu weit führen. Wichtig sind diese Erfahrungen, weil sie zeigen, wie noch unaufgefaßte Elemente eines Komplexes sich gegenseitig fördern können bei geeigneter Vorbereitung des Beobachters. Dagegen zeigte sich unter ähnlichen Versuchsbedingungen, aber ohne diese Vorbereitung auf die Erfassung des Gleichen keine Förderung, sondern ausgesprochene Hemmung zwischen gleichen oder ähnlichen Elementen.

Die skizzierten Versuche haben dem Experiment die ersten Wege geebnet in ein großes und wichtiges Gebiet des Seelenlebens. Die Psychologie ist überzeugt, daß

die Vorgänge der Abstraktion von grundlegender Bedeutung sind für die Bildung der Begriffe. Was wir betrachtet haben, die Heraushebung, nennt man positive Abstraktion. Die Experimentatoren haben es wahrscheinlich machen können, daß wir es bei der negativen Abstraktion, der Unterdrückung von Komplexelementen, nicht einfach nur mit einem Fehlen der Hervorhebung, sondern mit eigenen, der Hervorhebung entgegengesetzten Prozessen — physiologisch ausgedrückt: mit Hemmungen — zu tun haben.

1b) Vergleichen. Ueber die Vorgänge des Vergleichens haben die psychophysischen Experimente, die zunächst nur darauf angelegt waren, die Schwellen auf den verschiedenen Sinnesgebieten zu ermitteln und die Geltung des Weberschen Gesetzes zu prüfen, nebenbei wertvolle Aufschlüsse gebracht. Man mußte sich fragen: worauf stützen sich letzten Endes die Urteile größer — kleiner, heller — dunkler, lauter — leiser usw., die da abgegeben werden? Und da wurde man zunächst auf gewisse Nebeneindrücke aufmerksam, die sich beim vergleichenden Auffassen zweier Reize einstellen. Wer zwei Kreisflächen auf ihre Größe vergleicht, kann es erleben, daß ihm der Vergleichskreis zu schrumpfen oder sich auszudehnen scheint. Beim Vergleich von Zeitintervallen, die durch kurze Schlaggeräusche markiert werden, kommt es vor, daß der Endschlag des Zeitintervalls den Beobachter überrascht, d. h. hereinplatzt, bevor er zu seiner Auffassung vorbereitet ist oder daß er im Gegenteil auf sich warten läßt; die Spannung vor seinem Eintritt wird dann ungewöhnlich groß. Beruhen etwa alle unsere Vergleichsurteile auf solchen oder ähnlichen Eindrücken? Entsteht immer bei geeigneter Vorbereitung neben den zu vergleichenden Eindrücken ein empfindungsartiger Nebeneffekt, an den wir uns bei der Abgabe unserer Urteile halten?

Wäre dem so, dann wäre die Theorie der Relationswahrnehmung sehr einfach. Es käme überall nur auf das Beachten dieser Nebeneffekte an. Und alle unsere Relationsbegriffe (Verschiedenheit, Gleichheit, Aehnlichkeit, groß — klein, Steigerung usw.) wären letzten Endes nur Wortzeichen, die uns die Orientierung erleichtern in dem komplizierten System von Nebeneffekten, die bei gleichzeitiger oder sukzessiver Reizung unserer Sinnesorgane eintreten. Die Nebenempfindungen böten uns die primäre sinnliche Grundlage für die Erkenntnis der Relationen, in denen unsere Wahrnehmungsdinge zueinander stehen.

Allein so bestechend diese Theorie manchen erscheinen mag, sie läßt sich bei unbefangener Prüfung der bis heute bekannten Tatsachen kaum durchführen. Jene Nebenempfindungen lassen sich nicht überall nachweisen. Und zwar treten sie nicht etwa nur dort zurück, wo die Urteile unsicher werden, sondern sie fehlen vor allem überall da, wo es sich um grobe und ganz unverkennbare Unterschiede der Reize handelt. Die Theorie der Nebeneindrücke wird dieser Tatsache gegenüber einen Ausweg suchen. Es ist eine anerkannte Erfahrung, daß lange Uebung immer wiederkehrende Erlebnisketten abzukürzen imstande ist. Vielleicht verschwinden so die Nebeneindrücke aus dem Bewußtsein und die Urteilsäußerungen werden trotzdem noch richtig und zwangsmäßig ausgelöst kraft starker Assoziationen, die sich zwischen bestimmten Empfindungskonstellationen und den Urteilsäußerungen, die ihnen immer wieder folgten, ausgebildet haben. Es ist hier nicht möglich, der Diskussion dieser wichtigen Frage gründlicher nachzugehen.

Gegen die letzte Anschauung ist vor allem zu betonen, daß von einem solchen Assoziationszwang nichts zu bemerken ist. Die Urteile erfolgen nicht blind, sondern können völlig einsichtig sein; und gar oft sind wir uns der Sache sicher, bevor wir das passende Urteilswort gefunden haben. Die Urteilsäußerung ist im Grunde eine nebensächliche Erscheinung, nicht das Primäre, das uns ein blinder Assoziationszwang aufdrängte.

Was uns auch in den Fällen klar bewußt gegeben sein kann, in denen unser Vergleichsurteil überhaupt keine sprachliche Formulierung erfährt, oder das, wofür wir in anderen erst die passende Bezeichnung suchen müssen, das nennt heute eine große Gruppe von Psychologen ein Beziehungserlebnis. Es ist dasselbe, was Lotze „beziehendes Wissen" nannte und scharf von den Empfindungen unterschied. Und in der Tat hat es einen anderen Charakter als die Empfindungen. Es wird hier aber zweckmäßiger sein, mehr auf seine Wirkungen im Seelenleben als auf diesen Unterschied hinzuweisen. Beziehungen sind die wichtigsten Bestandteile unserer Denkerlebnisse. Gar manche Denkaufgabe läuft darauf hinaus, daß eine neue Beziehung zwischen längst bekannten Dingen erfaßt wird. Bewußte Beziehungen schaffen Ordnung in unserem Gedächtnisbesitz und erleichtern uns den Neuerwerb. Was der gesunde Instinkt der Popularpsychologie schon lange als logisches Einprägen bezeichnet hat, unterscheidet sich von dem mechanischen, bei dem es in erster Linie auf viele Wiederholungen ankommt, durch die Mitwirkung bewußter Beziehungen. Fast jede Mnemotechnik, die zweckmäßige und die unzweckmäßige, verwertet die einprägende Kraft bewußter Be-

ziehungen; nur hält sich die schlechte oft an wertlose Aeußerlichkeiten und macht ein Gerüst erforderlich, das teurer ist als das Gebäude, das mit ihm aufgeführt werden kann.

Die Eigenart der Beziehungserlebnisse wird heute noch von manchen Psychologen bestritten. Das liegt zum Teil an der Schwierigkeit der Beobachtung und Bestimmung dieser Erlebnisse, zum Teil an dem Gewicht, das die schon alte Theorie besitzt, was im Bewußtsein angetroffen werde, müsse sich restlos in Empfindungen auflösen lassen, zum Teil auch an einer falschen Einstellung bei der Untersuchung dieser Dinge. Es scheint, daß selbst gute Beobachter, wenn sie sich jahrzehntelang mit Empfindungen beschäftigten, die größte Schwierigkeit haben, nachher das noch zu sehen, wovon sie seither mit voller Berechtigung abstrahiert haben. Manche von ihnen halten dann immer noch mit Condillac daran fest, eine Beziehung erfassen, sei nichts anderes als die zwei Vergleichsgegenstände gleichzeitig oder in unmittelbarer Folge beachten. Und doch: wie soll uns ein und dasselbe Erlebnis der kollektiven Auffassung zweier Gegenstände die verschiedenen Beziehungen repräsentieren, die zwischen ihnen erfaßt werden können? Möglich, daß man erklärt, zwischen zwei wahrhaft einfachen Momenten an zwei Gegenständen könne immer nur eine einzige Beziehung bestehen. Der Streit dürfte definitiv entschieden sein, wenn sich allgemeiner bestätigen läßt, was unlängst bei Abstraktionsexperimenten gefunden wurde. Da kam es vor, daß Beobachter, die in dem Figurenkomplex die zwei gleichen suchten, zwei von den gesehenen Figuren so gut erfaßt und behalten hatten, daß sie sie nachher an die richtige Stelle richtig einzeichnen konnten. Und während der ganzen Zeit hatten sie nicht bemerkt, daß die beiden Figuren tatsächlich die gleichen waren.

In untergeordneten Fragen bestehen auch noch Meinungsdifferenzen unter denen, welche die Eigenart der Beziehungserlebnisse anerkennen. Ob sie immer entstehen, wenn zwei Empfindungen im Bewußtsein zusammenkommen, oder ob sie nur entstehen, wenn noch andere Bedingungen erfüllt sind, ist z. B. noch eine offene Frage. Im Sinn der zweiten Alternative wird angenommen, unser vergleichendes Verhalten stifte erst die Beziehungserlebnisse, im Sinne der ersteren, sie entstehen zwar immer, werden aber nicht immer beachtet.

Die Klassifikation der zwischen unseren Anschauungsgegenständen bestehenden Relationen ist eigentlich eine Angelegenheit der Logik (oder der Gegenstandstheorie). Aber die Denkpsychologie hat das größte Interesse an ihrer Lösung. Es gibt zwei Gruppen von Relationen, die hier auseinandergehalten werden müssen: Gleichungsrelationen und Zusammenhänge. Auf Grund der Gleichungsrelationen werden die Intensitätsreihen unserer Empfindungen, die Aehnlichkeitsreihen der Farben und Töne und die Größenordnungen auf dem Gebiet der Raum- und der Zeitanschauung aufgestellt. Für Gegenstände, die an dieselbe Stelle einer solchen Reihe gehören, gebrauchen wir den gemeinsamen Begriff der Gleichheit, für solche, die nicht an dieselbe Stelle gehören, den gemeinsamen Begriff der Verschiedenheit. Es gibt von jeder Stelle aus (wenn wir von den extremen absehen) zwei Richtungen der Verschiedenheit, die für die einzelnen Reihen ihre besonderen Namen haben, z. B. größer — kleiner, stärker — schwächer, und es gibt überall Abstufungen der Verschiedenheit, z. B. mehr oder weniger ähnlich, mehr oder weniger größer usf. Die einzelnen Reihen haben ihre eigenen Strukturgesetze. So läßt sich z. B. nicht alles, was von (echten) Größenreihen gilt, auch auf die Intensitätsreihen übertragen. Wie es mit der Gleichzeitigkeit und mit dem Nacheinander, wie es mit den räumlichen Richtungen steht, mag hier dahingestellt bleiben.

Zusammenhänge, Abhängigkeiten, erfassen wir in der Wahrnehmung z. B. zwischen den verschiedenen Größen einer Figur. Daß mit der Vergrößerung eines Viereckswinkels eine Verkleinerung mindestens an einem anderen einhergehen muß, daß mit der Verschiebung des Teilungspunktes einer Strecke sich beide Teile in entgegengesetztem Sinne verändern müssen, erfassen wir ebenso „anschaulich" wie die Gleichungsrelationen. Wahrscheinlich haben wir hier die Wahrnehmungswurzel des mathematischen Funktionsbegriffs vor uns. Eine andere Abhängigkeit meinen wir bei der Wahrnehmung von Vorgängen zu erfassen, von denen wir den einen als die Wirkung des anderen bezeichnen. Und vielleicht wieder etwas anders ist es bei den Urteilszusammenhängen, für die wir die Ausdrücke Grund und Folge gebrauchen. Doch sind alle diese Dinge psychologisch noch nicht genügend geklärt.

Die Vorgänge des Vergleichens, die der Erfassung der Relationen vorausgehen, legte man sich früher nach Analogie des Messens mit einem Maßstab zurecht. Wie der Maßstab auf den Gegenstand gelegt wird, so sollten die Eindrücke in unserem Bewußtsein aufeinandergelegt werden. Heute wissen wir, daß von einem Deckungs-, einem Verschmelzungsprozeß der Eindrücke keine Rede sein kann. Wir erhalten fast überall dort die besseren Vergleichungsresultate, wo durch

die Versuchsumstände eine Verschmelzung vermieden wird. Der Sukzessivvergleich ist darum meistens das naturgemäßere Verfahren und liefert bessere Ergebnisse als der Simultanvergleich; es wird jetzt allgemein anerkannt, daß beim Eintritt des zweiten Eindrucks kein Gedächtnisbild vom ersten mehr im Bewußtsein vorhanden zu sein braucht.

In langen Versuchsreihen mit demselben Normalreiz bildet sich regelmäßig ein unbewußter Maßstab aus. Und ein neuer Vergleichsreiz braucht dann gar nicht explizite mit dem Normalreiz verglichen zu werden. Er imponiert uns isoliert schon als zu groß oder zu klein, zu hell oder zu dunkel usf., gerade wie uns ein Mensch auf der Straße als auffallend groß oder klein, eine einzelne Taschenuhr als auffallend klein, ein aufgehobenes Buch auffallend schwer oder leicht imponieren kann, ohne expliziten Vergleichsvorgang. Das geschieht auf Grund der unbewußten Durchschnittsmaßstäbe, die sich in uns für geläufige Dinge ausgebildet haben. Ueber die Bildung dieser Maßstäbe und die Natur der „absoluten" Eindrücke, die auf ihnen beruhen, hat das Experiment schon mancherlei ermitteln können.

1c) Zusammenfassen. Eine Melodie hören ist mehr als eine Reihe von Tonempfindungen haben, eine Raumgestalt sehen mehr als eine Summe von Gesichtseindrücken haben. Bei der Melodie kommt uns eine bestimmte Ordnung von Tonschritten zum Bewußtsein. Gelingt es, die Töne im Bewußtsein zu isolieren, dann ist der Eindruck der Melodie zerstört, ohne daß an den Empfindungen etwas geändert worden wäre; durch Transposition dagegen kann es erreicht werden, daß kein Ton der ursprünglichen Reihe in der transponierten wiederkehrt und doch ist die Melodie ohne weiteres als dieselbe wiederzuerkennen. Analoges gilt bei den Raumgestalten und bei den rhythmischen Einheiten. Für das, was hier verglichen und wiedererkannt wird, hat von Ehrenfels den Ausdruck Gestaltqualität eingeführt. Es läßt sich unschwer zeigen, daß da keine neuen Empfindungen im Spiele sind, keine neuen Sinnes„qualitäten". Manche gebrauchen den Namen Komplexcharakter, der nichts Aehnliches präjudiziert. Es wird damit nur die Tatsache ausgedrückt, daß an einem Komplex von Empfindungen Eigenschaften zu entdecken sind, die nicht schon jeder Komponente des Komplexes für sich zukommen. Diese Komplexcharaktere entstehen nur bei einem psychischen Verhalten, das man a fortiori als das Zusmmenfassen oder mit G. E. Müller als kollektive Auffassung bezeichnen kann. Das Eigenartige daran ist, daß die zusammengefaßten Komponenten nichts von ihrer Selbständigkeit einbüßen; die Töne verschmelzen ja nicht zur Melodie, sowie sie bei der Entstehung der Klangfarbe verschmelzen.

An einem physischen Bündel sehen wir das Band genau so wie die Elemente. Wird das Band durch eine Kraft (etwa magnetische Anziehung) ersetzt, dann sehen wir das Zusammenhaltende nicht mehr, können es aber noch beim Versuch des Auseinandernehmens durch den Muskelsinn empfinden. Eine Melodie vermeinen wir zu hören, Raumgestalten zu sehen, obwohl nachweisbar das Band hier nicht „empfunden" wird. Die Zusammengehörigkeit der Elemente und ihre Ordnung ist da in anderer Weise bewußt. Mögen immerhin auch Assoziationen gestiftet werden, durch die Kontiguität der Elemente. Diese Assoziationen sind aber nicht die Komplexcharaktere selbst, denn Assoziationen sind nur unbewußte Zusammenhänge. Es gibt Psychologen, die meinen, wir werden uns da der zusammenfassenden Tätigkeit selbst bewußt. Das mag sein, genügt aber dem Tatbestand nicht völlig. Denn die Gestalten haften für unser naives Erleben den Dingen ebenso unmittelbar an wie ihre Empfindungseigenschaften. Die Rundheit der Kugel meinen wir ebenso an ihr zu sehen, wie ihre Farbe. Die Verwandtschaft der Gestalten mit den Beziehungen liegt auf der Hand. Und wer die Zusammenhänge als eine besondere Klasse von Beziehungen betrachtet, mag einfach erklären: Gestalten sind Komplexe von Zusammenhangsrelationen.

Im einzelnen sind wir noch weit davon entfernt, die Entstehungsbedingungen, die Arten und Eigenschaften dieser ungemein wichtigen psychischen Gebilde genau angeben zu können. Niemand, der mit den Dingen einigermaßen vertraut ist, wird behaupten, mit der Feststellung, daß nun bald dies, bald jenes zusammengefaßt werden könne, sei alles erledigt. Gewiß beginnen wir bei der Gestaltauffassung manchmal mit den Elementen und erst wenn wir sie sukzessiv durchlaufen haben, ist der Gesamteindruck fertig. Aber ebenso häufig ist das erste, was auftritt, der Gesamteindruck, meist noch unbestimmt und vag; durch ein analysierendes Verfahren erst erhält er die innere Gliederung. Bei einer Untersuchung, in der es galt, exponierte Polygone rasch aufzufassen, konnten die Versuchspersonen nach ihrer Vorliebe für das synthetische oder analytische Verfahren in zwei Gruppen geteilt werden. Dasselbe zeigte sich bei anderen Versuchen, wo Anzahlen optischer Eindrücke rasch erfaßt werden mußten. Anzahlen, Gruppen, die wir (ohne zu zählen) anschaulich erfassen, sind auch bewußte Einheiten, psychologisch

von etwas anderem Charakter als die Gestalten. Wieviel die Vorbereitung tut und das, was man den Reizen entgegenbringt, erkennt man deutlich in jenen Fällen, wo die Gestalten schwierig zu erfassen sind; man denke an verwitterte Inschriften und an Vexierbilder.

Eine quantitative Untersuchung hat unlängst auch an einem Punkt des Gestaltgebietes eingesetzt. Sie galt der Auffassung einfacher Längenproportionen auf dem Gebiet der Raum- und der Zeitwahrnehmung. An den Bildern der Wand, an Türfüllungen und anderen architektonischen Rechtecken vermag sich jedermann leicht davon zu überzeugen, daß wir den Grad der Schlankheit von Rechtecken sehr sicher zu vergleichen vermögen, ungestört durch die Verschiedenheit ihrer absoluten Größe. Exakte Schwellenbestimmungen haben gezeigt, daß die Unterschiedsschwelle auf eine der Rechtecksseiten bezogen kleiner ist als beim Streckenvergleich. Wir vermögen also die Proportionsgerechtigkeit von Raumstrecken unter Umständen schärfer zu erfassen als ihre isolierte Länge beim Vergleich mit ungefähr gleich langen anderen Strecken. Und dasselbe gilt auch für Proportionen von Zeitintervallen. Nachdem das bewiesen ist, erscheint es einem biologisch fast selbstverständlich. Denn Gestalten, Proportionen sind bei unserer täglichen Raumanschauung viel wichtiger als Streckenlängen.

Gestalten spielen in allen unseren Wahrnehmungen eine große Rolle. Rhythmische und melodische Gliederungen finden sich z. B. auch in unseren (akustischen) Sprachwahrnehmungen. Selbst für die Wahrnehmung eines einzelnen Wortes sind sie mindestens von derselben Bedeutung wie der Empfindungskomplex aus Tönen und Geräuschen, der die Grundlage bildet. Sie bleiben bei Intensitätsherabsetzung länger noch zu erfassen als die Elemente selbst. Wählt man, um reinere Versuchsbedingungen zu erhalten, sinnlose Worte und entfernt im Freien die Sprachquelle vom Hörer immer weiter, dann findet man, daß die Gestalten noch mit großer Sicherheit erfaßt werden können, wenn längst schon Konsonanten nicht mehr richtig bezeichnet werden können und auch schon die Vokalangaben viele Fehler aufweisen. Auch der Wechsel von hell und dunkel im Vokalcharakter und die Anzahl der Abschnitte vermag noch erfaßt zu werden. Neben Rhythmus und Melodie dürften wohl auch sie schon für die ungestörte Wahrnehmung von Wichtigkeit sein.

2. Vorstellungen und Denken. Die Denktätigkeiten, die wir an den Wahrnehmungen aufweisen konnten, finden sich alle an den Vorstellungen wieder. Wer über hinreichend lebhafte visuelle Vorstellungen verfügt, mag sich etwa ein bekanntes Gebäude möglichst vollständig vorstellen. Wendet er sich Einzelheiten zu, so treten diese abstraktiv hervor; er kann Vergleiche vornehmen, Gestalten erfassen usf. Viele Denkaufgaben werden in der Weise gelöst, daß wir uns erst (anschauliche) Vorstellungen bilden und dann an ihnen den Tatbestand so ablesen, wie es auch in der Wahrnehmung geschieht. Störring hat das an einfachen Schlußprozessen gezeigt, in denen es sich um räumliche Lagebeziehungen, um Größen und um Umfangsverhältnisse von Begriffen handelte. Um das Größenverhältnis zweier Gegenstände zu bestimmen, deren Verhältnisse zu einer dritten Größe bekannt sind, stellen wir eine Reihe her und lesen aus der Stellung der Glieder in der Reihe das Gesuchte ab. Solche Reihen werden anschaulich gebildet, vielfach auch dann noch, wenn die Gegenstände und Verhältnisse, um die es sich handelt, an sich gar nicht in der Anschauung erfaßt werden können. Die Anschauung gewinnt da einen symbolischen Charakter. So kann besonders die räumliche Anordnung die verschiedensten Verhältnisse symbolisieren; nicht bloß die reine Ordnung, die im Gebiet unserer Farben- oder Tonempfindungen besteht, sondern auch die sublimsten Verhältnisse abstrakter Begriffe. Und es gibt Menschen, die sich fast regelmäßig bei ihrem Denken an räumliche Schemata halten.

Schemata sind abstrakte Vorstellungen, die eine anschauliche Anordnung oder Zuordnung von Gegenständen gestatten. Meist gehören sie der Raumwahrnehmung an; sie sind lineär oder flächenhaft, seltener körperlich. Vielfach verbinden sie sich mit motorischen Elementen, Wendungen des Blicks oder des Körpers. Für die Leistungen des Kopfrechnens haben viele Menschen sehr konstante Schemata, in denen die Zahlen ihren bestimmten Platz haben; die Operationen werden vollzogen durch ein bestimmtes Wandern der Beachtung und die Resultate werden dann fixiert durch eine Benennung der erreichten Stelle. Auch für Wochentage, für Monate und andere geläufige Reihen hat man die verschiedensten Schemata nachweisen können. Und fragmentarisch finden sie sich fast in jedem Denken, auch wo es sich um ganz unanschauliche Gegenstände handelt. Sie ersetzen da die Anschauung. Und es muß anerkannt werden, daß auch an ihnen noch manches wie aus den Wahrnehmungen und den vollständigeren Vorstellungen abgelesen werden kann. Sie sind im Grunde ja wohl nichts anderes als die letzten Produkte kumulierter und weit fortgeschrittener Abstraktionsprozesse. Es gilt, soweit wir heute sehen können, wenigstens

für weite Gebiete des Denkens eine gewisse Oekonomie des Vorstellens. Nur soweit es im gegebenen Fall gerade nötig und nützlich ist, werden die Vorstellungen der Gegenstände entwickelt. Wer in verschiedenen Zusammenhängen an denselben individuellen Gegenstand denkt, kann es erleben, daß ihm jedesmal eine andere Vorstellung auftaucht. Es sind in dem skizzenhaften Bild eben immer nur jene Züge ausgeführt, auf die es gerade ankommt. Und das dürfte vorteilhaft sein. Denn gerade die geübtesten, sichersten und schnellsten Denker haben vielfach in den Denkexperimenten die abstraktesten Vorstellungen gehabt.

Beim Denken, das sich fern von den Wahrnehmungen vollzieht, ist es nun aber nicht immer so, daß die Vorstellungen vorausgehen und an ihnen erst die Beziehungen gewonnen, Synthesen hergestellt und andere Denkoperationen vorgenommen werden müßten. Es ist vielmehr gar häufig genau umgekehrt. Etwas, das wir suchen, ist schon bestimmt, durch seine Beziehungen zu anderen Gegenständen. Wir erfassen es als dasjenige, welches bestimmte Bedingungen erfüllt, in bestimmten Relationen zu schon Gegebenem steht. Wer z. B. mitten in einem Denkverlauf ein Analogon sucht zu dem, was er schon hat, erlebt es, daß er die Bestimmungen des Gesuchten längst klar im Bewußtsein beisammen hat, bevor ihm eine Vorstellung dafür auftaucht. Erfahrungen dieser Art hat man sammeln können in den Denkexperimenten, bei denen es galt, schwierige Sätze zu verstehen und zu beurteilen, z. B. Aphorismen, oder zu einer gegebenen Behauptung Stellung zu nehmen (Bühler). Auch die Versuche, bei denen nach dem Muster der alten Assoziationsversuche im Anschluß an ein einzelnes Wort ein übergeordneter Begriff zu suchen oder eine ähnliche einfache Denkaufgabe zu lösen war (Watt, Messer), und die Reaktionsversuche von Ach wiesen in dieselbe Richtung.

Wir sehen heute das eine mit Sicherheit, daß die Denkverläufe sich wesentlich unterscheiden von Ketten assoziierter (anschaulicher) Vorstellungen. Die Psychologie hat da in den letzten 10 Jahren umlernen müssen. Die Bedeutung der Vorstellungen für unser Denken war früher sehr überschätzt worden. Auf weite Strecken hin verschwinden gerade beim intensivsten Nachdenken die Vorstellungen oft gänzlich. Manche Psychologen sind geneigt, die Konsequenz zu ziehen, da spiele das Wesentliche sich im Unbewußten ab. Genauer besehen erweist sich aber das Bewußtsein keineswegs als leer. Wir finden da immer noch eine bestimmte Richtung auf die Gegenstände, Intentionen, und einfache oder kompliziertere Beziehungserlebnisse. Beziehungen zwischen den Gegenständen, um die es sich handelt, und Beziehungen zwischen den einzelnen Denkschritten, die er ausführt, sind dem Nachdenkenden bewußt. Die einen enthalten die Bestimmungen dessen, worauf sich seine Bemühungen richten, die anderen machen die bewußte Orientierung in den einzelnen Phasen der Prozesse selbst aus, die der Denkende nicht verliert oder wenigstens nicht zu verlieren braucht. Wie bei anderen komplexen Willenshandlungen, so lassen sich auch bei der inneren Betätigung des Nachdenkens solche Prozeßstrecken, in denen die bewußte Orientierung verloren ging, sehr wohl von jenen unterscheiden, in denen jeder Schritt zu dem Ziel in bewußter Beziehung steht.

Man hat die einzelnen Erlebnisschritte des Nachdenkens als Gedanken bezeichnet und die Psychologie steht vor den zwei Aufgaben, 1. die verschiedenen Arten dieser Erlebnisse zu beschreiben und sie in ihre Elemente zu zerlegen und 2. die (psychologischen) Gesetze der Gedankenfolgen aufzufinden.

Für wenige, typisch voneinander verschiedene Denkverläufe haben sich die Entstehungsbedingungen schon ermitteln lassen. Und es ist die Hoffnung begründet, daß mit dem Fortschritt der Methodik das bewährte Forschungsmittel der Naturwissenschaften, das Experiment, auch dieses schwierige Gebiet der verwickeltsten seelischen Vorgänge der Erkenntnis erschließen wird. Daß sich die Denkverläufe unterscheiden von einfachen Vorstellungsassoziationen hat in neuerer Zeit auch die Psychiatrie eingesehen. Liepmann hat in seinem schönen Buch über die Ideenflucht eine neue Lösung versucht. Sein Begriff der Obervorstellung dürfte aber, wie Külpe zeigen konnte, noch nicht vollständig ausreichen, um allen bekannten Tatsachen gerecht zu werden. An den Vorgängen des Traumes läßt sich eine stufenweise Auflösung des geordneten Denkens verfolgen. Die Traumuntersuchungen von Hacker und Köhler haben eine an vielen Punkten überraschende Bestätigung der neuen Anschauung gebracht.

3. Denken und Sprechen. Ein allumfassendes System von Zeichen für die Gegenstände, ein universelles Darstellungsmittel für Tatbestände besitzt der Mensch in der Sprache. Mag man sie phylogenetisch ableiten aus Ausdrucksbewegungen für Gefühle und Affekte und hinzufügen, nur sekundär sei auch die Nachahmung gehörter Naturlaute, also die Darstellungsfunktion, mit im Spiele gewesen und außerdem habe sie frühzeitig noch der Beeinflussung gedient,

die die Individuen aufeinander ausüben. Es wäre ein müßiges Unterfangen, entscheiden zu wollen, welche von ihren drei Grundfunktionen heute die wichtigere sei. Wir haben es hier nur mit der Darstellungsfunktion der Sprache zu tun, d. h. sie im Dienste des Denkens zu betrachten. In weitem Umfang ist unser Denken an die Sprache gebunden. Auch beim sogenannten stillen Denken finden wir in weitem Ausmaß ein inneres Sprechen. Falsch wäre es, zu behaupten, bei jedem. Da vergäße man vor allem jene Gruppe von Denkprozessen, die sich im unmittelbaren Anschluß an die Wahrnehmungen vollziehen und des Sprechens sehr wohl entbehren können.

Die Psychologie betrachtet zwei Hauptfälle des Zusammenhangs von Denken und Sprechen: 1. das Verstehen gehörter oder gelesener Sprachzeichen, 2. die Formulierung des Gedachten beim Selbstsprechen. Werden einem erwachsenen Menschen im Rahmen von Reaktionsversuchen isolierte Worte seiner Muttersprache geboten mit der Instruktion, sie zu verstehen, so erlebt er im allgemeinen sehr wenig. Es trägt das Vernommene den Charakter des Bekannten, das ist vielfach alles; und es macht dabei keinen großen Unterschied, ob das Wort einen konkreten Gegenstand, einen leicht vorstellbaren Vorgang oder Abstraktes bezeichnet. Gehen die Prozesse weiter, dann finden sich zunächst gewisse Richtungen im Bewußtsein auf die Gruppe, die Sphäre von Gegenständen, denen der genannte angehört. Vieles deutet darauf hin, daß da gleich ein ganzer Komplex von Reproduktionen angeregt, aber nicht verwirklicht wird. Erst wenn die Instruktion ausdrücklich eine Vorstellung verlangt oder wenn eine Denkaufgabe, die gelöst werden soll, sie nötig macht, pflegt das anders zu werden. Das ist wohl verständlich, denn in der natürlichen Rede stehen die Worte im Zusammenhang und erst dieser bestimmt die Reproduktionsrichtung eindeutig genug. Auch beim Verstehen einfacher Sätze tritt im allgemeinen erstaunlich wenig ins Bewußtsein. Erst wenn die Satzbedeutung komplizierter wird oder wenn sich andere Schwierigkeiten einstellen, werden die bewußten Prozesse deutlicher und faßbar.

Da läßt sich denn erkennen, daß die Dinge sicher nicht so liegen, wie man es nach dem Schema der englischen Assoziationspsychologie vielfach angenommen hat: nicht so wie die Worte ablaufen, tritt eine Kette von Vorstellungen auf, die sich dann irgendwie zusammenschließen und den Satzsinn repräsentieren müßten. Was entsteht, sind einheitliche, mehr oder weniger gegliederte Gedanken. Die Entwickelung des Gedankens ist nicht strikte an die Wortsukzession gebunden. Das Verstehen kann ebensogut vom Schluß oder der Mitte der Wortreihe seinen Anfang nehmen. Irgendein ausgezeichneter Teil wird zuerst erfaßt und das übrige gliedert sich dann an. Anschauliche Vorstellungen pflegen nicht das erste zu sein, vielfach entwickeln sie sich erst nach dem Gedanken.

Für den Aufbau des Gedankens sind außer den Worten auch jene Ausdrucksmittel von Wichtigkeit, die erst dem Satz als einem Komplexe von Worten zukommen, z. B. die Reihenfolge der Wörter, die Satzbetonung und die Satzmelodie. Auch die flexivischen Abwandlungen der Wörter und die Verbindungswörter (Präpositionen und Konjunktionen) gehören hierher. Sie haben die gemeinsame Funktion, gewisse Anweisungen für den Gedankenaufbau zu bieten. Der Hörer fügt die Teile so zusammen, der Hörer stellt so die Beziehungen zwischen ihnen her, wie es jene Ausdrucksmittel verlangen. Es ist lehrreich, daß es eine Stufe der sensorischen Aphasie gibt, bei der im wesentlichen nur die Fähigkeit gelitten hat, gerade diese Anweisungen zu verstehen und richtig zu verwerten. Es handelt sich da um mehr als um einfache Assoziationsprozesse. Der Aufbau des Satzsinns enthält wenigstens bei nicht ganz geläufigen Sätzen, deren Auffassung mechanisiert sein kann, ein K o n s t r u i e r e n d e s H ö r e r s.

Es muß immer manches hinzugedacht werden, was im strengen Sinne des Wortes keinen sprachlichen Ausdruck gefunden hat. Das sieht man am deutlichsten an den Beziehungen der Sätze einer fortlaufenden Rede untereinander, die nur sehr mangelhaft sprachlich dargestellt zu werden pflegen und doch ganz prompt hinzugedacht werden. Und es läßt sich das bis in die elementaren Synthesen der Satzteile hinein verfolgen. Ein wichtiger Faktor beim Aufbau ist das Vorwegnehmen des Kommenden, die Vorkonstruktion. Unerwartete Unterbrechungen machen uns das deutlich und zeigen, daß die Vorkonstruktion sich sowohl auf den Inhalt als auf die Form des Folgenden richtet. Die Sprachen rechnen nachweislich überall mit dieser Vorwegnahme des Hörers.

Wir sind noch weit davon entfernt, all diese Dinge psychologisch genauer zu verstehen. Aber es ist doch da und dort dem Experiment der Weg schon gebahnt.

Ein Pendant zu dem Aufbau des Satzgedankens beim Hören (oder Lesen) bildet wahrscheinlich die Gliederung des Gedankens, die im Sprecher vor sich geht. W u n d t hat zuerst betont, wie der Gedanke vielfach zunächst noch als ein unbestimmtes Ganzes im Bewußtsein des Redners steht und erst vor und während des Sprechens seine Zerlegung und Gliederung erfährt. Ueber die

Gesetze dieser Prozesse weiß man aus systematischer Beobachtung noch nichts; was darüber aufgestellt wurde, glaubt man aus sprachwissenschaftlichen Tatsachen erschliessen zu können.

Literatur. *Zu* 1: **O. Külpe.** *Versuche über Abstraktion. Ber. über d. 1. Kongr. für exp. Psych. Leipzig 1904.* — **A. A. Grünbaum,** *Ueber die Abstraktion der Gleichheit. Arch. f. d. ges. Psych.* 12. *1908.* — **Th. V. Moore,** *The process of abstraction. University of California publications in Psych. Vol.* 1, *No. 2. 1910.* — **B. Erdmann,** *Psychologie der Abstraktion. Logik 1², 1907, 1. Abschn.* — **A. Meinong,** *Hume-Studien II. Wien. Sitzungsb. d. phil.-hist. Kl. 101. 1882 (über Relationen).* — **A. Brunswig,** *Das Vergleichen und die Relationserkenntnis. Leipzig 1910.* — **Chr. v. Ehrenfels,** *Ueber Gestaltqualitäten. Viertelj. f. wiss. Philos. 14. 1890.* — *Dazu: Meinong, Schumann, Cornelius, Lipps in: Zeitschr. f. Psych. u. Physiol. d. Sinnesorg.* 2 *bis* 30. — **A. Gelb,** *Theoret. über Gestaltqualitäten. ibid.* 58. *1911.* — **A. Höfler,** *Gestalt und Beziehung. ibid.* 60. *1912.*

Zu 2 *und* 3: **K. Marbe,** *Exp.-psych. Unters. über das Urteil. Leipzig 1901.* — **H. J. Watt,** *Exp. Beitr. zu einer Theorie des Denkens. Arch. ges. Psych.* 4. *1904.* — **N. Ach,** *Ueber die Willenstätigkeit und das Denken. Göttingen 1905.* — **A. Messer,** *Exp.-psych. Unters. über d. Denken. Arch. g. Ps.* 8. *1906.* — **K. Bühler,** *Tatsachen u. Probleme zu einer Psych. der Denkvorgänge I, II, III. Ebenda.* 9. *und* 12. *1907 und 1908.* — **Derselbe,** *Ueber das Sprachverständnis vom Standpunkt der Normalpsychologie aus. Ber. d. III. Kongr. f. exp. Psych. 1909 (dort Lit.-Verz.).* — **G. Störring,** *Exp. Unters. über einfache Schlußprozesse. Arch. ges. Psych.* 11. *1908.* — **G. Moskiewicz,** *Zur Psych. d. Denkens. ibid.* 18. *1910.* — **B. Erdmann,** *Umrisse z. Psych. d. Denkens. 2. Aufl. Tübingen 1908.* — **E. Husserl,** *Logische Untersuchungen. 2. Bd. Halle 1901.* — **Liepmann,** *Ueber Ideenflucht. 1904.* — **F. Hacker,** *Systemat. Traumbeobachtungen. Arch. ges. Psych.* 21. — **P. Köhler,** *Beitr. z. syst. Traumbeobachtung. Ebenda.* 23. — **O. Külpe,** *Psychologie und Medizin. Leipzig 1912.* — **Derselbe,** *Ueber die moderne Psych. d. Denkens. Kongreßvortrag. Internat. Monatsschrift. Juni 1912.* — **K. Koffka,** *Zur Analyse der Vorstellungen und ihrer Gesetze. Leipzig 1912.* — *Vgl. auch die Darstellung in:* **Ebbinghaus-Dürr,** *Grundzüge der Psychologie. 2. Bd.*

K. Bühler.

Denudation

nennt man die aus Verwitterung und Erosion sich ergebende Abtragung von Gebirgen (vgl. den Artikel „Flüsse").

Descartes

René.

(Renatus Cartesius), geboren am 30. März 1596 in La Haye in der Touraine, gestorben am 11. Februar 1650 in Stockholm. Er war der Sohn eines Parlamentsrats. Nachdem er das Jesuitenkolleg in La Flèche absolviert hatte, nahm er Kriegsdienste, machte die Schlacht am weißen Berge mit, fand aber trotz der Unruhe des Kriegslebens Muße zu wissenschaftlicher Beschäftigung; seine erste Veröffentlichung De musica hat er vor Breda verfaßt. 1619 quittierte er den Dienst und brachte die nächsten Jahre teils auf Reisen, teils in Paris zu; von 1629 an lebte er fast 20 Jahre lang in kleinen holländischen Orten, ausschließlich seinen Ideen sich widmend, fast ohne Umgang, aber in lebhaftem Gedankenaustausch mit der Prinzessin Elisabeth von der Pfalz. 1649 ging er auf Veranlassung der Königin Christina nach Schweden, erlag aber schon im folgenden Jahr dem nordischen Klima. Seine Leiche wurde in Paris beigesetzt. Der Schwerpunkt von Descartes Bedeutung liegt auf philosophischem Gebiet, er ist der Begründer der neueren dogmatisch-rationalistischen Richtung. Die Mathematik verdankt ihm und Fermat die analytische Geometrie sowie die Grundzüge der Koordinatengeometrie, die er in seiner Géométrie 1637 veröffentlichte. Seine Dioptrique, 1639 erschienen, legte das von Snellius entdeckte Brechungsgesetz dar und enthält den ersten Gedanken einer Wellentheorie. Die Bewegung der Himmelskörper erklärte er durch Wirbel des Aethers, im Gegensatz zu Newton und vorzüglich dessen Schülern, die die Theorie der Fernwirkung vertreten.

Literatur. **Millet,** *D. sa vie, ses travaux, ses découvertes avant 1637. Paris 1867.* — **Derselbe,** *Histoire de la philosophie cartesienne. Paris 1868.* — **Hock,** *Cartesius und seine Gegner, Wien 1835.* — **Liard,** *Descartes. Paris 1882.* — **Baillet,** *La vie de M. D. Paris 1691, 1693.* — **Thomas,** *Eloge de R. D. Paris 1765.* — **Gaillard,** *Eloge. Paris 1765.* — **Mecier,** *Eloge. Genua et Paris 1765.* — **P. Janet,** *Descartes. Revue des Deux Mondes, Bd. 73. S. 345.* — **Jeannel,** *D. et la princesse Palatine. Paris 1869.* — **Foucher de Careil,** *D. la princesse Elisabeth et la reine Christine. Paris 1879.* — **A. Hoffmann,** *R. D. 1905.*

E. Drude.

Des Cloizeaux

Alfred Louis Olivier Legrand.

Geboren am 17. Oktober 1817 zu Beauvais (Dép. Oise); gestorben am 7. Mai 1897 zu Paris. Er vollendete seine Studien in Paris und besuchte dann die Ecole des mines. Als Lehrer der Mineralogie war er seit 1843 als Repetent an der Ecole centrale, seit 1857 als Professor an der Ecole normale, seit 1873 an der Sorbonne und von 1876 bis 1892 am Muséum d'histoire naturelle tätig. 1845 und 1846 reiste er zur Untersuchung der Lagerstätten des Doppelspates nach Island und machte gemeinsam mit Bunsen interessante Beobachtungen über die Geysire. Späterhin bereiste er fast ganz Europa. Seit 1889 war er Präsident der Akademie der Wissenschaften.

Die Bedeutung von Des Cloizeaux beruht zum Teil in der exakten kristallographischen Erforschung einer sehr großen Anzahl von Mineralien, als Beispiel sei nur seine Monographie des Quarzes genannt. Wichtiger noch sind seine

grundlegenden Untersuchungen über optische Verhältnisse der Mineralien, z. B. über die Feststellung des Kristallsystems auf optischem Wege, über die Dispersion der optischen Achsen, über den Charakter der Doppelbrechung, über Zirkularpolarisation. Der Petrographie leistete er unschätzbare Dienste durch die Untersuchung der Feldspate (er entdeckte bei dieser Gelegenheit den Mikroklin). Als zusammenfassendes Hauptwerk ist sein Manuel de Minéralogie (1862 bis 1893) zu nennen. — Ein Verzeichnis der übrigen Einzelveröffentlichungen findet sich in der unten angegebenen Literatur.

Literatur. *A. Lacroix, A. Des Cloizaux. In Bulletin de la société française de Minéralogie 1897, XX, 259.*

K. Spangenberg.

Desormes
Charles Bernard.

Geboren in Dijon am 3. Juni 1777, gestorben in Verberie am 30. August 1862. Er war erst Schüler der Ecole polytechnique, später Repetent an derselben, dann Fabrikant chemischer Produkte. Sein Arbeitsgebiet ist die Wärmetheorie. Mit Clément zusammen unternahm er Untersuchungen über den absoluten Nullpunkt, 1819 bestimmte er mit ihm das Verhältnis der spezifischen Wärmen durch adiabatische Ausdehnung. In späteren Jahren widmete er sich vornehmlich der Politik, wurde 1848 Abgeordneter für das Departement Oise und bekämpfte Louis Napoléon.

E. Drude.

Destillation

Die gewöhnliche Destillation besteht in der Verdampfung eines flüssigen Stoffes bei höherer Temperatur und Verdichtung des Dampfes zur Flüssigkeit bei niederer Temperatur (nach dem Wattschen Prinzip) (vgl. dazu die Artikel „Flüssigkeiten" und „Sublimation"). Das Kondensationsprodukt heißt „Destillat", der zurückbleibende, nicht verdampfende Rest „Destillationsrückstand". Ein gelöster, nicht flüchtiger Stoff kann durch Destillation (als „Rückstand") von dem Lösungsmittel (das als Destillat auftritt) getrennt werden. Wird ein Gemisch zweier flüchtiger Stoffe destilliert, so ändert sich während des Prozesses die Zusammensetzung von Destillat und Rückstand, indem zunächst der Stoff bezw. das Gemisch vom niedrigsten Siedepunkt (höchsten Dampfdruck), der „Vorlauf", übergeht, dann steigt der Siedepunkt an und es gehen Gemische von abnehmendem Dampfdruck über; als Rückstand hinterbleibt der Stoff bezw. das Gemisch vom höchsten Siedepunkt (niedrigsten Dampfdruck). Durch getrenntes Auffangen der einzelnen „Fraktionen" und mehrfache Wiederholung des Verfahrens kann man zur Isolierung eines oder beider flüchtigen Bestandteile gelangen. Man nennt diesen Prozeß „fraktionierte (gebrochene) Destillation" (vgl. die Artikel „Lösungen" und „Flüssigkeiten"). — Aus gewissen festen Stoffen kann durch Erhitzen ein dampfförmiges Zersetzungsprodukt abgeschieden und durch Kondensation verflüssigt werden; dieser Vorgang wird als „trockene Destillation" bezeichnet (vgl. z. B. die Artikel „Leuchtgas", „Teer").

Deszendenztheorie.

1. Allgemeine Bedeutung der Deszendenztheorie. Die Deszendenztheorie oder Abstammungslehre ist ein Teil der allgemeinen Entwicklungslehre (Evolutionslehre), welche behauptet, daß alles auf der Erde

in beständiger Veränderung begriffen ist. Die allgemeine Entwicklungslehre zerfällt naturgemäß in 2 Abschnitte, von denen der eine die Veränderungen des Anorganischen im Laufe der Zeit umfaßt. Hierher gehören die Kosmogenie oder die Lehre von der Entstehung und Veränderung der Weltkörper, die Geogenie (Geologie) oder die Lehre von der Entstehung und von der Veränderung der Erde, und derjenige Teil der Chemie, welcher den Zerfall eines Grundstoffes in andere Elemente (z. B. Radium in Helium) behandelt. Im folgenden wird nur die organische Entwicklungslehre geschildert werden, welche auch Abstammungslehre, Transformismus, Transmutationslehre genannt wird, weil sie die Veränderungen schildert, welche die Tiere und Pflanzen im Laufe der Zeit erfahren haben, wobei jede folgende Generation von der vorherigen abstammte. Sie umfaßt drei Hauptprobleme: 1. das Problem der Vermehrung, die Entstehung eines Lebewesens aus einem anderen auf geschlechtliche oder ungeschlechtliche Weise. Dieses Kapitel wird hier nicht behandelt werden. Wir verweisen den Leser auf die Abschnitte über Befruchtung, Vererbung und Bastardierung; 2. das Problem der Artbildung, die Frage, wie neue, konstant vererbende Formen aus den schon vorhandenen entstehen können und wie die ungeheuere Fülle der verschiedenen Lebewesen, welche in früheren Erdperioden und gegenwärtig unseren Planeten bevölkern, zu erklären ist, und 3. das Problem der organischen Zweckmäßigkeit und der allmählich zunehmenden Kompliziertheit in Bau und Leistung im Laufe der Zeiten. Die einfache Beobachtung lehrt, daß jedes Lebewesen in hohem Maße für seine Existenzbedingungen zweckmäßig eingerichtet ist. Es fragt sich, durch welche Ursachen und Mittel erreicht die Natur diese Harmonie zwischen Organisation und Umwelt. Die Abstammungslehre behauptet weiter, daß die höheren Lebewesen aus den niederen hervorgegangen sind, daß also die Lebewelt im Laufe der Erdentwicklung immer mannigfaltiger und leistungsfähiger geworden ist, und daß auch der Mensch aus tierartigen Vorfahren sich entwickelt hat. Man kann ohne Ueberhebung behaupten, daß die Deszendenzlehre die wichtigste Theorie der Wissenschaft vom Leben (Biologie) ist, denn im Grunde genommen sind alle Einzeluntersuchungen, welche man an den Organismen vornehmen kann, nur Hilfsmittel zur Beantwortung jener Kardinalfragen, warum haben sich die Lebewesen zu immer höherer Organisation emporgearbeitet, und wie ist die Entstehung der organischen Zweckmäßigkeit zu erklären? Dabei nimmt die Deszendenzlehre das Leben als eine gegebene Tatsache hin, so daß wir also die Entstehung des Lebens aus toter Substanz (Urzeugung) hier nicht weiter behandeln wollen, sondern den Leser auf das Stichwort verweisen. Im folgenden sollen zunächst die Tatsachen geschildert werden, welche als Beweise für die Richtigkeit der Deszendenzlehre angesehen werden, welche also so gedeutet werden können, daß die höheren Organismen von den niederen abstammen, und dann sollen in einem letzten Abschnitt die verschiedenen Theorien über die Ursachen der Artbildung und der organischen Zweckmäßigkeit geschildert werden. Wenn ich hier von Beweisen der Abstammungslehre spreche, so muß vorausgeschickt werden, daß es sich nicht um Beweise aus der direkten Beobachtung handelt, sondern um sogenannte Indizienbeweise. Die Umbildung der Lebewesen ist ein historischer Prozeß, welcher sehr langsam verläuft. Viele Jahrhunderte oder auch Jahrtausende sind nötig, um alle Individuen einer Art in ihren Nachkommen in eine andere Art überzuführen. Daher ist es bei der Kürze des Menschenlebens ausgeschlossen, daß sich dieser Prozeß vollständig vor einem Beobachter abspielen kann. Der Beobachtung zugängig sind nur einzelne Etappen dieses Vorganges. Man spricht von Indizienbeweisen, wenn alle beobachteten Tatsachen nur eine Deutung zulassen. Eine solche Beweisführung kann ebenso zwingend sein, wie diejenige, die sich auf direkte Beobachtungen stützt, wie schon daraus hervorgeht, daß Richter sich nicht scheuen werden, sogar ein Todesurteil nur auf Grund von Indizienbeweisen zu fällen. Da die Abstammungslehre auch den Ursprung der Organismen einschließlich des Menschen behandelt, gerät sie vielfach in einen Gegensatz zu den verschiedenen Religionen und Konfessionen und wird deshalb von vielen theologisch orientierten Naturforschern und Philosophen im ganzen oder einzelnen bekämpft. Ganz besonders gilt dies von katholischen Schriftstellern, unter denen der Jesuit E. Wasmann neuerdings am meisten hervorgetreten ist. Da dieser Priester aber nur das publizieren darf, was ihm seine theologischen Vorgesetzten erlauben, ist sein Urteil nicht unabhängig und daher nicht maßgebend. Die Orthodoxie bekämpft die Abstammungslehre von ihrem Standpunkt aus völlig mit Recht, denn sie steht im schärfsten Gegensatz zur Schöpfungslehre, welche die christliche Kirche von jeher vertreten hat. Die Schöpfungslehre sucht den Ursprung der Lebewesen einschließlich des Menschen metaphysisch durch ein Wunder Gottes zu erklären, während jede naturwissenschaftliche Erklärung die Zurückführung einer neuen Beobachtung auf bekannte sinnliche Erfahrungen bedeutet. Durch Wunder und metaphysische übersinnliche Begriffe kann man in der Naturwissen-

schaft überhaupt nichts erklären, da diese ausschließlich auf der sinnlichen Erfahrung und ihrer logischen Verarbeitung beruht. Wasmann sucht nun beide Gegensätze dadurch zu versöhnen, daß er beide annimmt: Gott soll eine Menge Urformen, sogenannte „natürliche Arten“ geschaffen haben, z. B. ein Urpferd, eine Urameise (also schon verhältnismäßig hochstehende Geschöpfe) und diese sollen sich dann weiter durch natürliche Entwicklung umgewandelt haben in die zurzeit existierenden „systematischen Arten“. Daß mit dieser Jesuitenlogik keiner Partei gedient ist, liegt auf der Hand. Von naturwissenschaftlich gebildeten Gegnern der Abstammungslehre ist nur A. Fleischmann, Professor der Zoologie in Erlangen, zu nennen, welcher einen ultraskeptischen Standpunkt vertritt, indem er nur das als wahr ansehen will, was durch einen „Augenzeugen“ beglaubigt ist. Es bedarf keines Beweises, daß dann alle Theorien der Physik und Chemie, welche mit Aether, mit Atomen und Molekülen rechnen, ebenso viele Kapitel der Paläontologie und Geologie und vergleichenden Sprachwissenschaften gestrichen werden müßten. Alle derartigen Einwände haben den Siegeslauf der Deszendenztheorie nicht aufzuhalten vermocht. Nachdem schon manche ionische Naturphilosophen Aeußerungen im Sinne der Entwicklungslehre getan hatten und im 18. Jahrhundert von verschiedenen Vorläufern (Erasmus Darwin, Großvater von Charles Darwin, Goethe, dem Schweizer Naturforscher A. Moritzi und anderen) ihr Grundgedanke, die Abstammung der höheren Geschöpfe von den niederen, ausgesprochen worden war, ist sie zuerst durch Lamarck (1744 bis 1829, Hauptwerk „Philosophie zoologique“ 1809) auf breiter wissenschaftlicher Basis aufgeführt worden, ohne daß es ihm jedoch gelungen wäre, die Mehrzahl der zeitgenössischen Naturforscher für sich zu gewinnen. Diesen Umschwung der Meinungen hat erst Darwin durch sein Werk „Ursprung der Arten“ 1859 herbeigeführt, hauptsächlich weil er durch seine Theorie der natürlichen Auslese im Kampf ums Dasein eine einleuchtende mechanische Erklärung der organischen Zweckmäßigkeit gab. Nach Darwin haben besonders Haeckel, Huxley, Eimer, Weismann, De Vries den weiteren Ausbau der Abstammungslehre in hervorragender und großzügiger Weise gefördert. Bei gegenwärtig lebenden zoologischen und botanischen Fachleuten gelten die Hauptsätze der Abstammungslehre als vollständig gesichert, im einzelnen hingegen gehen die Meinungen noch weit auseinander, welche Rolle hierbei die Reize der Außenwelt auf die Erbsubstanz (Keimplasma) der Keimzellen bezw. auf die Organe des Körpers spielen und wie groß der Einfluß des Kampfes ums Dasein ist. Alle Naturforscher geben heutzutage zu, daß die Entstehung neuer Arten eine komplizierte Erscheinung ist, welche nicht mit einem Schlagwort charakterisiert werden kann.

2. Beweise für die Richtigkeit der Abstammungslehre aus der Systematik. A) Allgemeines. Da die Abstammungslehre behauptet, daß eine Art in eine andere sich umwandeln kann, und daß die komplizierter gebauten Arten aus den niederen entstanden sind, so geht sie aus von dem Begriff einer Art. Es fragt sich also, ob man eine Art scharf definieren kann oder nicht. Wenn die Schöpfungslehre zu Recht besteht und die Art etwas Konstantes, im Laufe der Zeiten Unveränderliches ist, so muß die Aufgabe der Systematik, Uebersicht und Ordnung in die große Fülle der Arten zu bringen, eine verhältnismäßig einfache sein, denn es handelt sich ja dann um diskontinuierliche Größen. Wenn aber Arten ineinander übergehen vermögen, wenn jede Art nur von begrenzter Zeitdauer ist, so muß es schwer oder auch unmöglich sein, eine einzelne Art scharf zu umgrenzen. Der Systematiker kann also bei der Prüfung der Abstammungslehre ein gewichtiges Wort mitreden, denn er wird immer wieder bei seinen Studien auf die Frage stoßen, ob die ihm vorliegenden Individuen zu einer schon bekannten Art zu rechnen oder als Vertreter einer neuen Art anzusehen sind. Abgesehen von diesem Problem der Artabgrenzung (siehe unter B, C) kommt die Systematik noch in einer anderen Weise mit der Deszendenzlehre in innigste Berührung. Die Systematik sucht alle bekannten Tiere und Pflanzen nach ihren Merkmalen übersichtlich zusammenzustellen, so daß jede einzelne Art rasch bestimmt werden kann. Sie verfolgt ein ähnliches Ziel, wie etwa ein Bibliothekar an einer großen Büchersammlung. Es sind bis jetzt zirka 500000 Tiere, 200000 Pflanzen und 100000 Fossilien beschrieben worden. Genau lassen sich die Zahlen nicht angeben, weil viele Geschöpfe zwei-, drei- oder auch mehrmal unter verschiedenen Namen in die Wissenschaft eingeführt worden sind. Man spricht dann von Synonymie. Wie der Bibliothekar seine Bücher nach Kriterien des Inhalts und dann wieder nach weiteren Unterkriterien (Größe, Autorname usw.) anordnet, so gruppiert der Biologe die verschiedenen Arten nach der größeren oder geringeren Aehnlichkeit in engere oder in weitere Gruppen, welche zusammen das System ausmachen. Die wichtigsten Systemgruppen sind:

Phylum (Typus, Unterreich)	z. B. Vertebrata
Classis, Klasse	„ „ Mammalia
Ordo, Ordnung	„ „ Carnivora
Familia, Familie	„ „ Canidae

Genus, Gattung, z. B. Canis
Species, Art, „ „ „ vulpes, Fuchs

Man unterscheidet künstliche und natürliche Systeme, je nachdem ein oder einige wenige willkürlich herausgegriffene Unterscheidungsmerkmale zur Klassifizierung benutzt oder die Aehnlichkeiten der Gesamtorganisation gegeneinander abgewogen werden. Bekannte Beispiele einer künstlichen Systematik sind die Pliniussche Einteilung aller Tiere nach ihrer Lebensweise in Aquatilia, Volatilia und Terrestria und Linnés Einteilung der Phanerogamen in 24 Klassen (Monandria, Diandria usw.) nach der Zahl und der Verwachsungsweise der Sexualorgane. Aber gerade dieses letzte Beispiel zeigt, daß die Grenze zwischen einem künstlichen und einem natürlichen System oft schwer zu ziehen ist, denn das Linnésche System enthielt zahlreiche natürliche Gruppen, welche noch jetzt anerkannt werden (Orchideen, Palmen usw.). Ein willkürlich herausgegriffenes Merkmal kann sehr wohl zu natürlichen Gegensätzen führen, wie folgende bekannte Abteilungen des Systems sofort erkennen lassen: Protozoa (einzellig), Metazoa (vielzellig), Aplazentalia (Säugetiere ohne Mutterkuchen, Kloakentiere und Beuteltiere) Plazentalia mit Mutterkuchen. Indem die künstlichen Systeme nur sehr wenige Unterscheidungsmerkmale benutzen, sind sie praktisch sehr brauchbar und werden daher bei Bestimmungstabellen noch jetzt allgemein benutzt.

Das natürliche System verzichtet auf diese Vorteile bei der raschen Orientierung über vorhandene Geschöpfe, verfolgt aber neben der Uebersichtlichkeit und Ordnung ein anderes Ziel: die natürliche Verwandtschaft zum Ausdruck zu bringen. Es ordnet diejenigen Formen zusammen, welche von derselben Urform abgeleitet werden. Derjenige Teil der Abstammungslehre, welcher lehrt, wie die einzelnen systematischen Gruppen mutmaßlich auseinander entstanden sind, heißt die Stammesgeschichte, Phylogenie. Das natürliche System wird so ein Bild der Stammesgeschichte, das natürliche System ist das phyletische. Der Grad der Aehnlichkeit gilt als ein Maßstab der Blutsverwandtschaft; je größer sie ist und je mehr sie sich in anatomischen, entwicklungsgeschichtlichen und in biologischen Merkmalen äußert, desto enger ist das genealogische Band, und je mehr die Unähnlichkeit wächst, desto weiter zurück liegt der gemeinsame Urahn. Ein solches phyletisches oder natürliches System wird am besten in der Form eines Stammbaumes dargestellt: an der Basis des Stammes steht diejenige Gruppe, welche sich von der mutmaßlichen Urform am wenigsten entfernt hat — man nennt sie die „primitivste“ — und je mehr die Seitenäste sich vom Hauptstamm entfernen und in immer kleinere Zweige sich auflösen, um so später sind die betreffenden Abteilungen entstanden. Die Blätter würden dann die letzte systematische Gruppe, die Arten, darstellen. Schon Lamarck hat im 8. Kapitel seiner Philosophie zoologique einen verzweigten Stammbaum des Tierreiches entworfen. Ganz besonders aber hat Ernst Haeckel die Bedeutung des Stammbaumes in seiner Generellen Morphologie 1866 hervorgehoben und versucht, in seinen verschiedenen Monographien zu einer natürlichen Systematik zu gelangen. Gegenwärtig spotten viele Zoologen über jeden Stammbaum, weil er selbstverständlich immer sehr viel Hypothetisches enthält und vergessen dabei völlig, daß eine Deszendenzlehre ohne Stammbäume völlig unmöglich ist. Sobald wir davon überzeugt sind, daß gewisse Gruppen auf Grund morphologischer oder sonstiger Aehnlichkeiten in genealogischem Zusammenhang miteinander stehen, ist auch der Versuch berechtigt, sich ein Bild dieses Zusammenhanges zu entwerfen. Die Konstruktion von Stammbäumen ist nicht das letzte Ziel der Abstammungslehre, aber sie gehören zu ihrem unentbehrlichen Rüstzeug. Fehlerhaft ist nur, wenn man sie als den Ausdruck endgültiger Wahrheiten ansieht.

B. Artbegriff. In der Natur kommen nur Individuen vor, von denen der Mensch den Artbegriff abstrahiert. Wie alle Begriffe, ist auch der Artbegriff ein Produkt des menschlichen Denkens und daher nichts Reales. Ihm entspricht aber in der Natur ein reales Band, nämlich die Fähigkeit der Artgenossen, sich fruchtbar untereinander zu vermehren, soweit sie die Natur hierzu überhaupt befähigt hat. Außerdem stimmen alle Artgenossen in außerordentlich vielen Merkmalen miteinander überein, so daß man sie hieran in der Regel schon äußerlich erkennen kann. Sehen wir ab von metaphysischen Artdefinitionen, wie sie aus dem Geiste der Schöpfungslehre heraus entstanden sind, z. B. der bekannten Linnéschen Formel: „Species tot numeramus quot diversae formae in principio sunt creatae“ (wir zählen so viel Arten, als im Uranfang geschaffen wurden), so sind zwei Gesichtspunkte immer wieder zur Unterscheidung der Arten herangezogen worden.

1. Ein morphologischer: zu einer Art werden alle Geschöpfe eines Zeugungskreises gerechnet, welche auf gleicher Altersstufe im wesentlichen den gleichen Bau haben (= morphologische Artdefinition).

2. Ein physiologischer: zu einer Art werden alle Geschöpfe gerechnet, welche unter normalen Verhältnissen sich paaren und fruchtbare Junge erzeugen (= physiologische Artdefinition).

Beide Definitionen kann man zusammenfassen und dieser kombinierten Definition die folgende Formel geben, welche ich in meiner Cerionarbeit (Plate 1907) zuerst in Anlehnung an eine sehr lesenswerte Abhandlung von Döderlein (1902) publiziert habe: „Zu einer Art gehören sämtliche Exemplare, welche die in der Diagnose festgestellten Merkmale besitzen — wobei vorausgesetzt wird, daß sich die äußeren Verhältnisse nicht ändern —, ferner sämtliche davon abweichende Exemplare, die mit ihnen durch häufig auftretende Zwischenformen innig verbunden sind, ferner alle, die mit den vorgenannten nachweislich in genetischem Zusammenhang stehen, oder sich durch Generationen fruchtbar mit ihnen paaren."

Die morphologische Fassung des Artbegriffs ist diejenige, welche in praxi am meisten benutzt wird, da sich die Uebereinstimmung in der Organisation auch an toten Tieren und Pflanzen feststellen läßt. Die physiologische läßt sich nur auf lebende Organismen anwenden und ist selbst dann häufig unsicher, da viele Tiere sich nur unter ganz bestimmten äußeren Verhältnissen paaren und vermehren. Der kombinierte Artbegriff hat den Vorzug, die großen Schwierigkeiten der Artabgrenzung deutlich erkennen zu lassen. Diese Schwierigkeiten sind häufig so groß, daß es Sache der persönlichen Erfahrung und des persönlichen „systematischen Gefühls" ist, ob man eine Form noch zu einer bekannten Art stellen oder ob man eine neue aus ihr machen will. Spezialisten desselben Gebietes weichen hierin oft sehr erheblich in ihren Ansichten von einander ab. Der eine macht Dutzende von neuen Arten, wo der andere nur „Varietäten" derselben Art sieht. Je mehr eine Gruppe des Tier- oder Pflanzenreichs durchgearbeitet ist, desto mehr neigen die Spezialisten zur Formentrennung. Diese alltägliche Erfahrung ist der beste Beweis, daß eine wirklich scharfe Artumgrenzung nicht möglich ist, wie dies vom Standpunkt der Deszendenzlehre aus zu erwarten ist.

C. Schwierigkeiten der morphologischen Artbegrenzung. Sie entstehen durch die Verschiedenartigkeit des Artbildes, welche immer beobachtet wird, wenn zahlreiche (viele Hunderte oder noch mehr) Individuen einer Art miteinander verglichen werden. Untersucht man von einer Gartenschnecke 20 oder 30 Schalen, womöglich von demselben Fundort, so können sie „zum Verwechseln" gleich erscheinen in allen Merkmalen. Betrachtet man aber eine Sammlung von 1000 Exemplaren, welche von verschiedenen Ländern herstammen, so wird man in Größe, Farbe, Schalenstruktur und anderem mancherlei Unterschiede entdecken, welche als Variationen bezeichnet werden. Dazu kommen bei anderen Tieren sehr erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Altersstadien und endlich die Erscheinung, daß in einem Zeugungskreis regelmäßig verschiedene Formen auftreten. Zur leichteren Uebersicht geben wir folgende Tabelle der Verschiedenartigkeiten des Artbildes, welche sich aber nur auf Tiere bezieht. Im Pflanzenreich sind die Gegensätze innerhalb einer Art meist nicht so groß.

Tabelle der Verschiedenartigkeiten des zoologischen Artbildes.

I. Variabilität: unregelmäßig auftretende, nicht überall vorhandene Abweichungen vom Typus der Art;

II. regelmäßig vorhandene Verschiedenartigkeit
- A. der Alterstadien desselben Individuums = Altersunterschiede, Ontogenetische Stadien, Ontostadien;
- B. der ausgewachsenen oder gleichalterigen Individuen = Polymorphismus;
  - a) in derselben Generation: α) erwachsener Tiere: sexueller, sozialer Di-, Tri-, Polymorphismus;
    β) von Jugendformen: Poikilogonie;
  - b) in verschiedenen Generationen: Generationswechsel.

I. Variabilität. Unter Variabilität verstehen wir unregelmäßig auftretende, nicht stets und überall vorhandene Abweichungen vom Typus der Art. Die Art selbst ist durch die erste Beschreibung (Diagnose mit binärer Benennung) gekennzeichnet. Hat man zahlreiche Exemplare einer Art vor sich, so findet man die typischen Merkmale leicht heraus: es sind diejenigen, welche bei der großen Mehrzahl der gleichalterigen Individuen beobachtet werden. Sind die Altersstadien oder die Geschlechter sehr verschieden, oder herrscht Polymorphismus, so sind für jede Form die typischen Merkmale festzustellen. Alle übrigen nichttypischen Merkmale gelten als Variationen. Das Gebiet der Variabilität ist außerordentlich umfassend und zugleich von größter Bedeutung für die Abstammungslehre, deren Fundament sie bildet. Wären die Arten nicht variabel, so müßten sie konstant sein und eine Entwicklung wäre ausgeschlossen. Ich lasse hier zunächst eine Uebersicht der verschiedenen Variationen und ihrer Nomenklatur folgen. Leider

werden die verschiedenen Bezeichnungen nicht immer in demselben Sinne gebraucht, was das Verständnis der Schriften oft sehr erschwert. In der Verschiedenheit der hier mitgeteilten Kategorien spiegelt sich einerseits die außerordentliche Vielseitigkeit und Verbreitung der Variationen wieder, andererseits ihre verschiedene theoretische Beurteilung. Die ganze Divergenz der Meinungen über den „Ursprung der Arten“ kommt in diesen verschiedenen Termini gleichsam zum Ausdruck.

Uebersicht der Variationen.

Die Variationen werden eingeteilt nach 2 Hauptgesichtspunkten (Erblichkeit und Charakter): innerhalb jeder Kategorie sind 9 Untergruppen zu unterscheiden.

A. Erblichkeit bezw. Nichterblichkeit.
  1. Erbliche Variation = Mutation, Blastovariation.
    a) Neomutation = neuauftretende Keimplasmaänderung.
    b) Amphimutation (Kombinations-, Hybridmutation) = Neukombinierung von schon vorhandenen Erbeinheiten.
  2. Nichterbliche Variation = Somation oder Modifikation.

B. Charakter der Variation: erblich oder nichterblich
- morphologisch: Form, Größe, Struktur, Verteilung, Symmetrie, Zahl u. a.;
- physiologisch: in den Leistungen eines Organs;
- psychisch (Instinkt, Intelligenz);
- ökologisch: in den Lebensgewohnheiten.

Die sub A oder sub B zu verzeichnenden Variationen können weiter klassifiziert werden

I. nach den Differenzen zwischen ihnen:
kontinuierliche Variationen = Fluktuationen bei Uebergängen und Reihen;
diskontinuierliche Variationen = Schritt- oder Sprungvariationen;

II. nach der Zahl der von einer Variation in einem Gebiet beobachteten Individuen:
Singularvariation (Aberration, „sport“) bei vereinzeltem Auftreten;
Pluralvariation, Varietät, Rasse bei häufigem Auftreten;

III. nach dem Verhältnis zur Gesundheit:
normal: indifferent oder nützlich } für die Arterhaltung;
pathologisch: schädlich }

IV. nach dem Verhältnis zum Menschen:
natürliche Variationen;
Kulturvariationen oder -rassen, Experimentalformen;

V. nach Vorkommen und Verbreitung:
1. Geographische Formen = Subspezies, welche für ein größeres Gebiet (Provinz, Gebirge, Meer usw.) charakteristisch sind.
2. Lokalformen von beschränkter Verbreitung.
3. Fazielle Formen unter verschiedenen Lebensbedingungen desselben Standorts.
4. Stratigraphische Formen in verschiedenen Erdschichten;

VI. nach ihren Ursachen als blastogen bezw. somatogen, wenn sie durch Veränderung des Keimplasmas bezw. der Körperzellen entstanden sind; ferner als endogen bezw. ektogen, wenn innere resp. äußere Reize sie veranlaßt haben. Die Vitalisten sprechen von autogenen Veränderungen, um damit anzudeuten, daß sie aus eigener, nicht chemisch-physikalischer Gesetzmäßigkeit hervorgegangen sind. Endlich nennt man eine Variation spontan, zufällig, wenn über ihre Ursache nichts bekannt ist;

VII. nach den Richtungen, in denen sich die Variationen, von der Stammform aus gemessen, bewegen, als vielseitig, universell gerichtet, wenn sie in der denkbar verschiedensten Weise auftreten; Darwin brauchte hierfür die Bezeichnungen „individuelle“ oder „unbestimmte“ Variationen. Im Gegensatz hierzu stehen die „bestimmten“ (Darwin), wenn alle abändernden Individuen nach einer oder nach einigen wenigen Richtungen differieren (= bestimmt gerichtete oder orthogenetische Variabilität von Eimer).

VIII. nach ihrem Verhältnis zur Stammform als progressiv, wenn ein Merkmal hinzukommt, als retrogressiv, wenn ein solches verloren geht, als degressiv (atavistisch), wenn ein früher vorhandenes wieder auftritt.

IX. nach dem zeitlichen Verhältnis. Plötz bezeichnet alle gleichzeitig vorhandenen Variationen als Konvarianten, alle nacheinander auftretenden als Devarianten.

Erläuterungen zu vorstehender Uebersicht der Variationen.

A. Mutation, Somation. Weitaus am wichtigsten ist der Gegensatz, welcher sich in diesen beiden Termini ausspricht. Die erblichen Variationen habe ich früher als Blastovariationen bezeichnet. Es hat sich aber dafür die kürzere Benennung Mutation so eingebürgert in den letzten 10 Jahren, daß es praktisch ist, an ihr festzuhalten. Nur darf man damit nicht verschiedene, zum Teil irrige theoretische Gedanken verknüpfen, welche De Vries in seiner „Mutationstheorie" ausgesprochen hat. Jeder bestimmte Zustand der Erbsubstanz (des Keimplasmas), welcher ein bestimmtes äußeres Merkmal hervorruft, ist eine Mutation; jedes Merkmal hingegen, welches nicht in der Zusammensetzung des Keimplasmas begründet ist, sondern nur beruht auf Einflüssen der Außenwelt auf die Körperzellen, ist nicht erblich und heißt eine Somation. Diese letztere Bezeichnung ist klarer als das Wort „Modifikation", welches von den Botanikern viel für nichterbliche Eigenschaften gebraucht wird. Das Wort Somation habe ich gebildet in Anlehnung an den von Weismann klar und scharf erkannten Gegensatz, der zwischen den Geschlechtszellen und den Körperzellen (Soma) besteht. Nach den von demselben Forscher entwickelten theoretischen Anschauungen enthalten die Geschlechtszellen in ihren Kernen das Keimplasma, welches sich aus zahlreichen Körperchen zusammensetzt, welche Determinanten, Faktoren, Erbeinheiten oder Gene genannt werden. Ein erbliches Merkmal wird durch einen Faktor oder durch das Zusammenwirken mehrerer hervorgerufen. Näheres hierüber findet der Leser unter dem Stichwort: Vererbung und Bastardierung. Tritt nun ein neues erbliches Merkmal auf, so kann dasselbe in doppelter Weise entstanden sein. Entweder hat sich ein Faktor infolge eines Reizes in seiner chemisch-physikalischen Zusammensetzung verändert (Neomutation) oder durch den Befruchtungsprozeß (Amphimixis) sind die bei den Eltern schon vorhandenen Erbeinheiten neu kombiniert worden („Amphimutation" oder Hybridmutation). Nach der Mendelschen Regel (siehe Vererbung) verteilen sich die Faktoren in ganz gesetzmäßiger Weise auf die Keimzellen des Organismus, so daß also die von einem männlichen Tier erzeugten Samenfäden sehr verschiedene Anlagen enthalten, ebenso die Eier der zugehörigen Weibchen. Daher entstehen durch die Befruchtung unter Umständen sehr zahlreiche verschiedene Kombinationen, denen dann verschiedene äußere Merkmale entsprechen. Die Haarfarbe der Wildmaus enthält z. B. etwa 7 verschiedene Faktoren, die durch ihre wechselnde Kombination die verschiedenen Farbenrassen (schwarze, blaue, gelbe, orangefarbige, silbergraue, weiße usw.) hervorrufen. Sie alle sind also Amphimutationen der Hausmaus, welche vielfach konstant weiterzüchten, also alle Eigenschaften einer echten Art haben. Wird in der Natur eine neue Form einer bekannten erblichen Art gefunden, so kann man ihr nicht ansehen, ob sie durch Bastardierung entstanden ist oder eine Neomutation darstellt. In der letzten Zeit sind zahlreiche Experimente angestellt worden, um durch intensive Reize der verschiedensten Art, namentlich durch Anwendung extremer Kälte oder Hitze verbunden mit großer Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft, neue Mutationen zu erzielen; in einigen Fällen mit Erfolg. So behandelte Fischer (Zürich) den Bärenspinner (Arctia caja) auf dem Puppenstadium mit Kälte, und erhielt dadurch Individuen, bei denen die schwarzen Flecken der Hinterflügel besonders groß waren (Fig. 1, 1 und 2).

1



2



3



Fig. 1. Bärenspinner, Arctia caja. normal, 2 Puppe auf —8° C abgekühlt, 3 Nachkomme von 2, als Puppe nicht abgekühlt. Aus Boas (1911, S. 80).

Diese Dunkelfärbung ging auch auf einige Nachkommen über, obwohl sie als Puppen in normaler Temperatur gehalten wurden (3). Tower studierte die Arten und Varietäten der Gattung Leptinotarsa, zu denen der amerikanische Kartoffelkäfer gehört. Er fand von L. decemlineata in freier Natur

eine var. angustovittata, bei der die schwarzen Längsbinden nur noch als feinste Pünktchen vorhanden sind; ebenso von L. decemlineata die var. tortuosa und defectopunctata (Fig. 2). Es gelang ihm

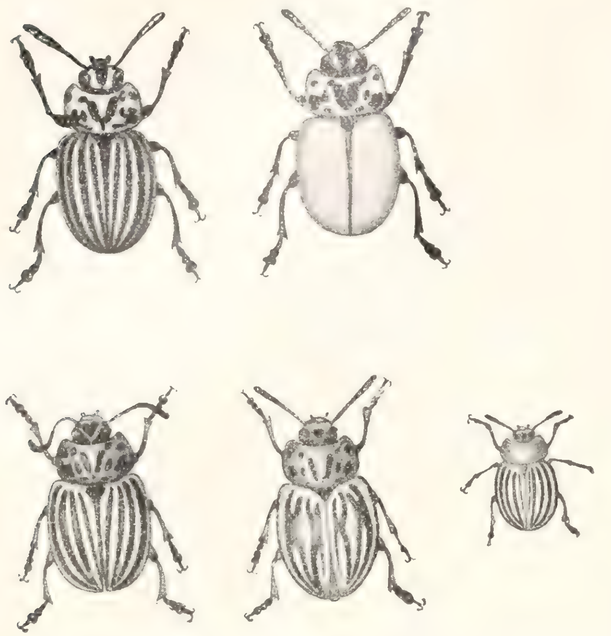


Fig. 2. Mutationen vom Kartoffelkäfer. Obere Reihe: links Leptinotarsa undecimlineata normal, rechts die Mutante angustovittata. Untere Reihe: L. decemlineata links und die Mutanten tortuosa (Mitte) und defectopunctata (rechts). Nach Tower (aus Abstammungslehre, 1911, S. 41).

aber auch, dieselben Varietäten künstlich zu erzeugen, indem er die Männchen und Weibchen in der Zeit der Bildung der Geschlechtszellen hoher Temperatur und starker Feuchtigkeit aussetzte. Aus diesen Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß Neomutationen unter Umständen entstehen, wenn die Eltern zu bestimmten Zeiten, während der „sensiblen Periode", intensiven Reizen ausgesetzt werden, welche bis zum Keimplasma der Geschlechtszellen vordringen und diese verändern. Merkwürdigerweise entstanden aber bei den Towerschen Versuchen manchmal gleichzeitig mehrere verschiedene Mutationen.

Obwohl die Mutationen für die Abstammungslehre von größter Bedeutung sind, darf man die Somationen nicht für gleichgültig halten, denn viele von ihnen sind nützlich und stellen wertvolle Anpassungen dar. Die Fähigkeit der Muskeln, durch Uebung stärker zu werden, ist sicher ein ausgezeichnetes Hilfsmittel im Kampf ums Dasein, obwohl die so erworbenen dickeren Muskeln nicht auf die Kinder übergehen, wenigstens nicht in nachweisbarem Grade. Es sei noch besonders betont, daß man einer Variation äußerlich nicht ansehen kann, ob sie erblich oder nicht erblich ist, darüber kann nur das Züchtungsexperiment sichere Aufschlüsse geben. An der Hand der Erfahrung aber bekommt der Züchter einen gewissen Blick und irrt sich dann selten. Allgemein kann man sagen, daß die kleinen Plus-, Minusveränderungen, welche durch die gewöhnlichen Schwankungen der Außenwelt (Licht, Temperatur, Feuchtigkeit, Ernährung usw.) hervorgerufen werden, ebenso wie die Folgen der Uebung oder des Nichtgebrauchs nicht erblich sind, wenigstens nicht in nachweisbarem Grade. Ebenso ist geistiger Erwerb nicht erblich. Treten plötzliche sprungartige Veränderungen hervor, so sind sie in der Regel erblich, namentlich wenn sie symmetrisch ausgebildet sind. Besonders wichtig ist, daß erbliche Variationen nicht an ihrer Größe erkannt werden können. Ganz unbedeutende Veränderungen können erblich sein und sehr große unter Umständen nicht erblich.

B. Charakter der Variationen. Die oben angegebenen Gegensätze sind leicht zu verstehen. Besonders umfangreich ist das Gebiet der morphologischen Variationen, welche natürlich entweder erblich oder nicht erblich sind. Hierhin gehören Variationen der Größe (Fig. 3), der Färbung (Fig. 4), der Struktur — z. B. ob Knochen aus dichter oder lockerer Substanz sich aufbauen —, der Skulptur — z. B. ob die Oberfläche einer Schneckenschale oder eines Käferflügels glatt oder punktiert oder mit Rippen versehen ist —, der Verteilung und Anordnung (Fig. 5), der Symmetrie — z. B. ob beim Menschen die Muskeln der rechten oder der linken Hand stärker ausgebildet sind —, und der Zahlenverhältnisse bei mehrfachen Organen. Solche quantitative Variationen sind außerordentlich häufig und oft beruhen qualitative Unterschiede nur auf ihnen, z. B. ob ein Blatt glatt erscheint, weil fast alle Haare fehlen, oder ob es filzig aussieht wegen eines dichten Haarüberzugs. Gewisse Organe (Zähne, Rippen, Wirbel, Finger, Zehen usw.) kommen oft bei einer Art in einer bestimmten Zahl vor. Man spricht

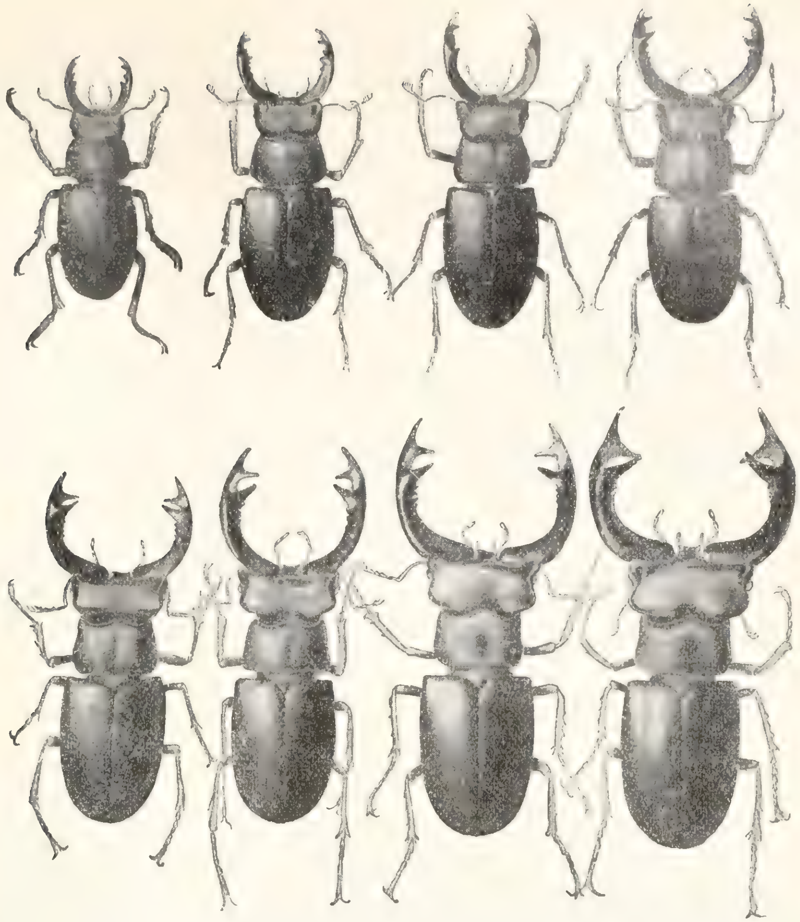


Fig. 3. 8 Exemplare des Hirschkäfers in gleicher Verkleinerung. Es ist unbekannt, ob diese Variationen erblich oder nicht erblich sind. Aus Boas (1911, S. 74).



Fig. 4. Farbenvariationen der Gartenschnecke, Helix hortensis. Von der bänderlosen bis zur 5bänderigen und weiter bis zu der durch Verwachsung der Bänder fast schwarzen Form führt eine kontinuierliche Reihe. Nach Lang (aus Abstammungslehre, 1911, S. 43).

dann von meristischen (μέρος Teil) Variationen, wenn diese Zahl schwankt, z. B. wenn ein 13. Rippenpaar oder ein 6. Lendenwirbel beim Menschen vorhanden ist. Zahlreiche Beobachtungen dieser Art hat Bateson 1894 gesammelt. Solche multiple Organe desselben Individuums sind zuweilen in der Größe oder in anderen Verhältnissen sehr verschieden, je nachdem sie den Reizen der Außenwelt mehr oder weniger ausgesetzt sind. Man nennt diese Erscheinung mit De Vries partielle Variabilität; sie läßt sich leicht an den Blättern eines Baumes (Fig. 6) veranschaulichen.

Da die Farben eines Tieres besonders leicht ins Auge fallen und sehr veränderlich sind, eignen sie sich ganz besonders gut zu Variabilitätsstudien. Fehlt das Pigment der Haare, der Federn, der Blüten usw., so spricht man von Albinos, welche total oder partiell sein können und in ersterem Falle bei Säugern und Vögeln häufig auch rote pigmentlose Augen besitzen.

Im Gegensatz hierzu steht der Melanismus, die Dunkelfärbung durch Bildung von viel Pigment (Fig. 7). Wie diese Abbildung erkennen läßt, können auch hier alle Abstufungen vorkommen. Ueberwiegen die gelben und roten Farben bei einer Varietät (Goldfisch), so spricht man von Flavismus. Auf einem besonderen Erbfaktor beruht die Weißscheckung, welche bei manchen Rindern und Hunden und bei den japanischen Tanzmäusen sehr auffallend ist.

I. Ueber die Bedeutung der kontinuierlichen bezw. der diskontinuierlichen Variabilität für die Abstammungslehre ist sehr viel gestritten worden. Die erstere äußert sich darin, daß die gleichzeitig in einem Verbreitungsgebiet beobachteten Variationen sich zu einer Reihe anordnen lassen, indem zwischen dem Typus der Art und der extremen Variation alle Uebergänge vorhanden sind (Beispiel Fig. 31 bis 76). Sehr häufig läßt sich eine Reihe von Variationen vom Typus aus nach der Minus- und nach der Plusseite konstruieren. Man spricht dann von Fluktuationen. Solche werden sehr häufig beobachtet bei Somationen, da die äußeren Verhältnisse vielfach nach Plus und nach Minus um einen Durchschnittswert hin- und herpendeln und dadurch die Organismen entsprechend beeinflussen. Es ist möglich, daß die in Figur 31 abgebildeten Hirschkäfer eine solche nichterbliche Reihe darstellen, indem die Größe von der Nahrungsmenge abhing. Darwin rechnete bei seiner Selektionstheorie mit erblichen Fluktuationen, welche ebenfalls sehr häufig sind. Von der in Figur 7 abgebildeten Reihe von Nonnenschmetterlingen kann man mit Sicherheit annehmen, daß die einzelnen Stufen der Pigmentierung erblich sind. De Vries brachte in die Abstammungslehre große Verwirrung hinein, indem er unter Fluktuationen nur nichterbliche kontinuierliche Reihen verstand. Und da Selektion bei nichterblichen Veränderungen selbstverständlich ohne Erfolg ist, konnte er den Satz vertreten, welcher wie



Fig. 5. Variationsreihe der Flecken auf dem Halsschilde des Kartoffelkäfers. Nach Tower (aus Abstammungslehre, 1911, S. 26).

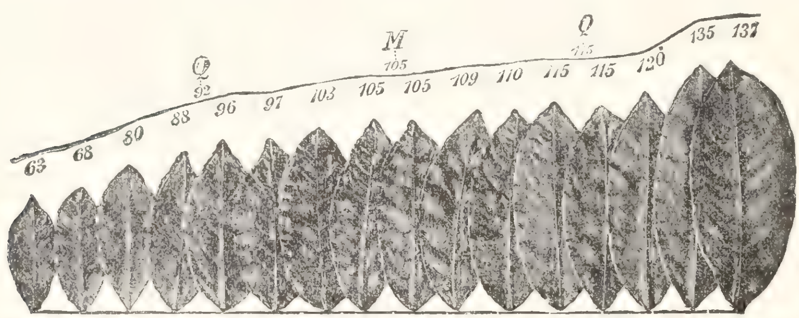


Fig. 6. Variationsreihe der Blätter des Kirschlorbeers. Nach De Vries (aus Abstammungslehre, 1911, S. 25).

eine Widerlegung des Darwinismus erschien und von allen Gegnern der Abstammungslehre auch so verstanden wurde, daß nämlich Selektion von Fluktuationen keinen Erfolg hat. Bei der diskontinuierlichen Variabisität sind die einzelnen Variationen unter sich oder vom Arttypus durch deutliche Lücken getrennt. Diese können unbedeutend und nur bei sehr genauer Beobachtung überhaupt auffallen. Es hat sich herausgestellt, daß für die Abstammungslehre der Gegensatz zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Variabilität bedeutungslos ist. Alle erbliche Variationen sind strenggenommen diskontinuierlich, denn sie bezeichnen immer deutlich erkennbare Stufen und entstehen



Fig. 7. Melanistische Variationsreihe der Nonne (Lymantria monacha), links oben normal, rechts unten fast schwarz. Aus Abstammungslehre, 1911, S. 36.

(= Schrittvariationen) oder größer (= Sprungvariationen) sein. De Vries bezeichnete seine Oenothera-Mutationen als Sprünge, obwohl sie zum Teil so unbedeutend sind, daß sie diese Benennung nicht verdienen nach unseren jetzigen Anschauungen durch die Wirkungen von selbständigen Erbeinheiten, welche nach der Art der Atome im Keimplasma vereinigt sind. Man kann also sehr wohl den Satz vertreten, daß jede Varia-

bilität diskontinuierlicher Natur ist. Das schließt aber nicht aus, daß die an den Arten beobachteten Variationen tatsächlich vielfach kontinuierliche Reihen bilden. In der freien Natur sind diese sogar außerordentlich häufig, so daß der phyletische Fortschritt in erster Linie durch kleine Variationen, viel seltener durch Sprungvariationen zustande kommt.

II. Die in der freien Natur beobachteten Variationen sind zuweilen sehr selten, so daß unter vielen Hunderten von Exemplaren oft nur eine Abweichung vorkommt, z. B. die sprichwörtlichen „weißen Raben". Man spricht dann von Singularvariationen. Darwin nannte sie „single Variations" oder „Sports". Sehr häufig haben sie den Charakter einer Sprungvariation, weichen also von dem Typus der Art sehr erheblich ab, und fast immer sind sie erblich, beruhen also auf zufälligen Veränderungen des Keimplasmas. Wegen ihrer Seltenheit können sie für den gewöhnlichen phyletischen Fortschritt, wie er in der Natur bei der Vergleichung der Arten und der Organe überall zutage tritt, nicht von großer Bedeutung sein. Hingegen spielen sie eine hervorragende Rolle bei der künstlichen Züchtung. Namentlich unsere Kulturpflanzen werden zu vielen Tausenden von den Züchtern aufgezogen. Zeigt sich dann unter ihnen eine markante Abweichung, so wird sie durch Selbstbefruchtung vermehrt und auf ihre Eigenschaften geprüft. Sind diese wertvoll, so wird die neue Varietät oder Rasse in den Handel gebracht. Diese beiden Termini bezeichnen Variationen, welche in zahlreichen Individuen (als „Pluralvariationen") beobachtet werden.

Die Kategorien III und IV bedürfen kaum einer Erläuterung.

V. Werden die Variationen nach ihrem Vorkommen und ihrer Verbreitung beurteilt, so zeigt sich sehr häufig, daß in einem natürlichen Verbreitungsgebiet, etwa in einer von Gebirgen umgebenen Ebene, in einem Gebirgsstock, in einem größeren Binnensee, einem abgeschlossenen Meeresteil (Mittelmeer), einer Hochebene und dergleichen eine Art einen besonderen Anstrich hat, indem sie in Größe, Lebensweise, Färbung usw. besondere Kennzeichen aufweist. Es gilt dies namentlich für Tiere und Pflanzen mit weiter Verbreitung. Man nennt dann solche geographische Formen „Subspezies". So zerfallen die Raubtiere mit weiter Verbreitung (Löwe, Panther, Puma, brauner Bär usw.) in zahlreiche Subspezies. Im Gegensatz zu den ternär bezeichneten Subspezies (z. B. Capra ibex caucasica, Steinbock des Kaukasus) stehen die Lokalformen mit engster Verbreitung. Wir finden sie namentlich bei festsitzenden oder langsam beweglichen Geschöpfen. So lebt z. B. eine Landschnecke, Cerion glans, an verschiedenen Stellen der Bahamainsel New Providence, welche oft nur wenige Kilometer voneinander entfernt sind, in deutlich verschiedenen Varietäten. Fazielle Varietäten leben auf demselben Gebiet, aber unter verschiedenen biologischen Bedingungen. Jede biologische Zone wird als Fazies bezeichnet. So folgen an der Küste einer tropischen ozeanischen Insel aufeinander die Regionen des Strandes, der Brandung, des Flachwassers, des Strandkanals, des Korallenriffs, der Hochsee und der Tiefsee. Zuweilen lebt dieselbe Art in zwei oder mehreren solcher Fazies und zerfällt dadurch in entsprechende Variationen. Steinmarder und Baummarder sind Beispiele aus der Heimat. Der Paläontologe unterscheidet stratigraphische Variationen, welche den aufeinanderfolgenden Schichten angehören (siehe weiter unten Planorbis multiformis im Abschnitt Paläontologie).

VI. Bezüglich der oben für die verschiedenen Ursachen der Variationen gegebenen Bezeichnungen sei folgendes hinzugefügt. Die blastogenen Variationen sind identisch mit den erblichen Mutationen, die somatogenen mit den nichterblichen Veränderungen des Körpers. Meist ist es sehr unsicher, ob einer Veränderung eine äußere oder eine innere Ursache zugrunde liegt. Letzten Endes gehen alle Reize von der Außenwelt aus; aber ehe sie zu einem inneren Organ, z. B. den Geschlechtsdrüsen mit den Keimzellen vordringen, können sich zahlreiche innere Zwischenglieder der Reizwirkung einschieben (endogene Variationen).

VII. Der Gegensatz zwischen individuellen und bestimmten Variationen wurde schon von Darwin erkannt, aber später besonders von Eimer betont. Darwin hebt hervor, daß wenn irgendein äußerer Faktor, z. B. Klima oder Nahrung, sich ändert, dann alle Individuen einer Art auf demselben Wohngebiet annähernd die gleichen Veränderungen erfahren werden. Er sprach dann von „bestimmten Variationen". Solche Individuen werden aber noch daneben in zahlreichen Einzelheiten differieren, welche er „individuelle Variationen" nannte. Letztere werden teils Somationen sein und auf Schwankungen der Umwelt beruhen, teils Amphi-Mutationen, welche aus der Vermischung der Erbeinheiten bei der geschlechtlichen Vermehrung hervorgegangen sind. Bestimmte und individuelle Variationen können nebeneinander existieren und ihre Rolle bei der phyletischen Entwickelung spielen. Eimer schoß über das Ziel hinaus, indem er alle Evolution auf Orthogenese, auf bestimmt gerichtete Variabilität zurückführen wollte.

VIII und IX bedürfen keiner weiteren Erklärung.

Die vorstehende Uebersicht wird dem Leser gezeigt haben, wie außerordentlich umfangreich und verschiedenartig das Gebiet der Variationen ist, und wie eine präzise Artumgrenzung dadurch zur Unmöglichkeit wird. Variabilität ist nie vermißt worden, wenn von einer tierischen oder pflanzlichen Art viele Exemplare untersucht worden sind. Sie gehört zu jedem Organismus, wie seine Zusammensetzung aus Protoplasma.

Sie ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Lebewelt, welche dadurch befähigt wird, sich den beständigen Schwankungen der toten Umgebung anzupassen. Sie ist zugleich das Fundament der Abstammungslehre, denn weil die Organismen variabel sind, konnte eine Steigerung der Leistungsfähigkeit und des Baues im Laufe der Zeit eintreten. Rosa hat behauptet, daß die Variabilität progressiv abnimmt, in demselben Maße, wie die Arten sich in Bau und Leistung mehr und mehr spezialisieren. Diese Anschauung vermag ich nicht für richtig zu halten, denn selbst die spezialisiertesten Tiere (Elefant, Maulwurf, Giraffe usw.) lassen von einer solchen Abnahme der Variabilität nichts erkennen.

II. Auf die Verschiedenartigkeit der Altersstadien (Ontostadien) einer Art will ich hier nicht ausführlich eingehen, sondern verweise auf das Stichwort Ontogenie. Strenggenommen beginnt die Art schon als Ei bezw. als Samenzelle, und bei vielen Tieren lassen sich die Arten auf diesem Stadium ebenso sicher unterscheiden wie als erwachsene Tiere. Die Diagnose einer Art müßte also eigentlich alle verschiedenen Altersstadien mit umfassen, was aus praktischen Gründen unmöglich ist. Die Schwierigkeit der Artumgrenzung wird bei vielen Tieren dadurch so groß, daß sie eine Metamorphose (Verwandlung) durchlaufen, indem sie beim Ausschlüpfen aus dem Ei oder bei der Geburt noch völlig anders gebaut sind als im erwachsenen Zustand. Bekannte Beispiele einer solchen „indirekten Entwickelung" sind die Schmetterlinge und die Frösche. Aus dem Ei des Schmetterlings schlüpft die wurmartig gegliederte Raupe mit kauenden Mundwerkzeugen und meist 8 Paar Beinen (Fig. 8), welche sich mehrmals häutet und durch die letzte Häutung zur fast bewegungslosen Puppe (Fig. 9) wird, aus der nach einer Ruhepause der geflügelte Falter kriecht. Aus den Eiern des Frosches entsteht zunächst die im Wasser lebende und durch Kiemen atmende Kaulquappe, welche durch den breiten Ruderschwanz, die Kiemenspalten, den Bau des Herzens und der Blutgefäße und durch das Fehlen der Beine noch an die Fische erinnert (Fig. 10) und erst allmählich durch Resorption des Schwanzes, Hervorsprossen der Beine, Erwerb der Lungenatmung und anderes in den fertigen Frosch übergeht. Unter den niederen wirbellosen Tieren, namentlich den marinen, ist eine Metarmorphose außer-



Fig. 8. Raupe des Ligusterschwärmers. p Brustfüße, ps Abdominalfüße, n letztes Beinpaar, st Atemlöcher. Aus Hertwig, Zoologie, 1910, Fig. 428, S. 440.

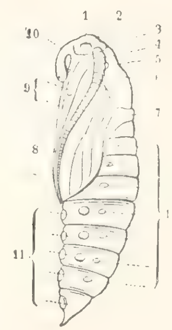


Fig. 9. Puppe des Ligusterschwärmers. Aus Hertwig, Zoologie, 1910, Fig. 427, S. 440.

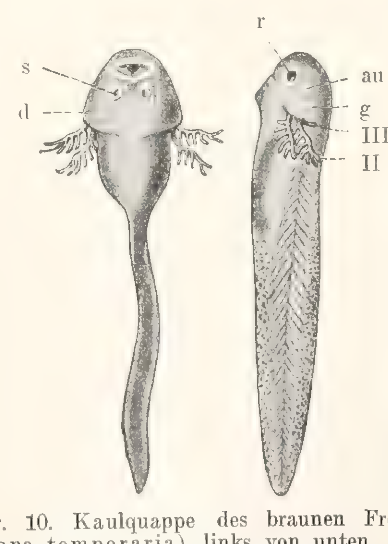


Fig. 10. Kaulquappe des braunen Frosches (Rana temporaria), links von unten, rechts von der Seite. au Auge, g Gehörbläschen, s Saugnäpfe, d Kiemendeckel, r Riechgrube, II, III Kiemenbüschel. Aus Hertwig, Zoologie, Fig. 4.

ordentlich weit verbreitet und viel häufiger als eine „direkte Entwicklung" ohne Verwandlung. Wir sehen also, daß schon das einzelne Individuum nichts Konstantes ist, sondern sich im Strome der Zeit verändert. Hierdurch müssen die Schwierigkeiten der Artumgrenzung sich außerordentlich steigern, da alle diese Altersstadien ebenfalls der



Fig. 11. Psyche helix. Die Raupen sitzen in einem schneckenartigen Erdgehäuse (1), die Männchen (2) sind geflügelt, die Weibchen (3) ungeflügelt. Aus Boas, Zoologie 1911, S. 352.

Variabilität unterworfen sind. Weitere Schlüsse im Sinne der Abstammungslehre werden wir weiter unten bei Besprechung der biogenetischen Regel ziehen. Eine verwandte Erscheinung ist der Wechsel im Habitus je nach der Jahreszeit (Sommer- und Winterkleid bei Vögeln und Säugern) oder nach der Brunstzeit (Hochzeitskleid bei Vögeln, Reptilien, Fischen usw.).

III. Dimorphismus, Polymorphismus. Eine weitere Schwierigkeit erwächst der Artumgrenzung aus der Tatsache, daß zuweilen in einem Zeugungskreis regelmäßig verschiedene Formen auftreten. Am häufigsten ist der sexuelle Dimorphismus, die Verschiedenheit der Geschlechter. Bei vielen Tieren kann man die Männchen von den Weibchen äußerlich nicht unterscheiden, z. B. bei Seeigeln, Seesternen, Muscheln vielen Fischen und Reptilien. Erst eine Untersuchung der inneren Zeugungsorgane zeigt dann, welches Geschlecht man vor sich hat. Diese Merkmale der Hoden und Eierstöcke und ihrer Ausführwege und Anhangsdrüsen werden als die primären Sexualcharaktere bezeichnet. Sehr viele Tiere (und ebenso viele Pflanzen) besitzen außerdem noch sekundäre Sexualcharaktere, indem viele Organe, welche mit der eigentlichen geschlechtlichen Funktion nichts zu tun haben, wie Teile der Haut, der Sinnesorgane, des Skeletts und der Bewegungsorgane bei den beiden Geschlechtern erheblich verschieden sind und so das Artbild komplizieren. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Stichwort Dimorphismus verwiesen. — Eine Uebersicht der hierher gehörigen Mannigfaltigkeiten findet der Leser bei Plate, Selektionsprinzip, Kapitel III 1, Darwins Theorie der sexuellen Zuchtwahl. Ich betone hier nur die Hauptpunkte.

Die sekundären Geschlechtszeichen können sich äußern 1. in Hilfsmitteln zum Aufsuchen des anderen Geschlechts. a) Besondere Ausbildung der Sinnesorgane, meist der Männchen, weil diese die Weibchen aufzusuchen pflegen. So haben bei der Biene die Drohnen (Fig. 17c) viel größere Augen als die weiblichen Tiere, weil sie die Königin auf dem Hochzeitsfluge verfolgen. b) Besondere Ausbildung der Bewegungsorgane bei den Männchen. Beispiele: Orgyia, Frostspanner (Hibernia) und Sackträger (Psyche) unter den Schmetterlingen haben geflügelte Männchen, während die Weibchen rudimentäre Flügel aufweisen oder derselben ganz entbehren (Fig. 11, 12).

2. Einrichtungen zum Festhalten des anderen Geschlechts. Saug-



Fig. 12. Weibchen von 3 Frostspannerarten 1 Hibernia progemmaria, 2 H. aurantiaria. 3 H. defoliaria um die fortschreitende Rückbildung der Flügel zu zeigen. Aus Boas, Fig. 312.

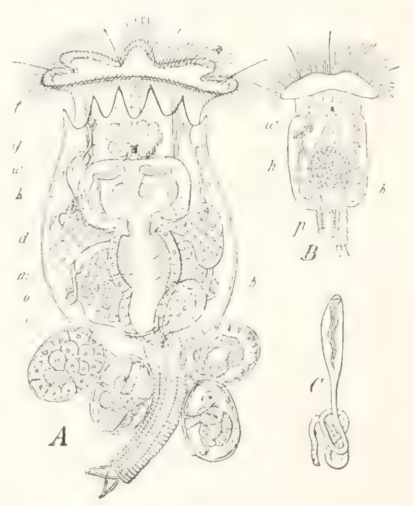


Fig. 13. Rädertier, Brachionus urceolaris. A Weibchen mit 4 Eiern, B Männchen, das im Verhältnis zum Weibchen ungefähr dreimal zu groß gezeichnet ist. C Cilie am Ende der Nierenäste. Aus Hertwig, Zoologie, 1910, Fig. 231. S. 273.

scheiben an den Vorderfüßen von Dytiscus- (Wasserkäfer-)Männchen. 3. Größenunterschiede: wie das Beispiel der Psyche zeigt, sind bei Schmetterlingen und vielen anderen Tieren die Weibchen größer als die Männchen, weil sie zahlreiche große Eier mit sich führen. Bei den Rädertierchen (Fig. 13, Brachionus), dem Wurm Bonellia und unter den Krebsen bei den Cirripedien (Rankenfüßlern) werden die Unterschiede so beträchtlich, daß man von „Zwergmännchen" spricht. Bei der Bonellia sitzen die mikroskopisch kleinen Männchen wie Parasiten im Vorderdarm oder in der Scheide der halbmeterlangen Weibchen. Aehnlich bei den Rankenfüßlern. 4. Einrichtungen zur Brutpflege: Milchdrüsen der weiblichen Säuger, Beutel der Beuteltiere, Bruttasche beim Seepferdchen-Männchen. 5. Schutzmittel: Schutzfärbung vieler weiblicher Vögel. Mähne des männlichen Löwen. 6. Angriffsmittel: Hirschgeweihe, Sporn der Hähne, Eckzähne des Ebers, Stachel der Bienenkönigin. 7. Färbungsunterschiede bei vielen Insekten (Schmetterlingen) und Vögeln, welche wahrscheinlich zum gegenseitigen Erkennen dienen. Weitaus das größte Kapitel stellen 8. die Erregungsorgane der Männchen dar, Einrichtungen, welche auf die Sinnesorgane der Weibchen einwirken und diese dadurch sexuell erregen. So die Hochzeitsfarben vieler Vögel (Fig. 14), Fische und Schmetterlinge, welche bei ersteren zur Brunstzeit auftreten. Sie wirken auf die Augen der Weibchen und zwar häufig um so mehr, als sie an beweglichen Anhängen (Flatterfedern der Paradiesvögel, Schwanz des Pfaus, Kopflappen des Truthahns) sitzen und die Männchen selbst auffallende Bewegungen ausführen (Balzen der Vögel, Kampfspiele des Kampfläufers Machetes pugnax, Tänze von Spinnen-♂). Auf das Gehörvermögen der Weibchen wirken viele Männchen durch eine auffallende Stimme ein (Gesang der Vögel, Orgeln der Hirsche, Quaken der Frösche), während die Duftschuppen männlicher Schmetterlinge und Hautdrüsen vieler Säuger (Ziegenbock) die Riechorgane der Weibchen reizen.



Fig. 14. Paradiesvogel, Paradisea apoda. a das mit prächtigen Farben und Schmuckfedern geschmückte Männchen, b das unscheinbare Weibchen. Aus Hertwig, Zoologie, 1910, Fig. 15a, b, S. 41.

Noch komplizierter wird das Artbild, wenn von einem Geschlecht 2 verschiedene Formen vorhanden sind. So kommen bei Scherenasseln (Tanais) zwei verschiedene Männchen (Riecher mit langen Riechfäden und Packer mit großen Scheren) vor, während unter den Insekten, namentlich unter Schmetterlingen, zahlreiche Arten bekannt sind mit 2, 3 oder noch mehr verschiedenen Weibchen. So hat z. B. Papilio memnon (Fig. 15) aus verschiedenen Teilen des indomalayischen Gebietes eine Sorte von schwarzgrünen Männchen und dazu die 3 Weibchen: laomedon, welches den Männchen am meisten ähnelt, agenor mit viel weiß auf den Hinterflügeln und achates mit viel weiß und mit Schwanzanhängen. In gewissen Gegenden kommen noch 2 weitere Weibchen bei dieser Art vor. Die Erscheinung erklärt sich wahrscheinlich so, daß die Männchen in der Regel in der phyletischen Entwickelung voraneilen und daß die Weibchen hinterherkommen. Bei polymorphen ♀ sind einige den ♂ rascher, andere langsamer nachgefolgt.

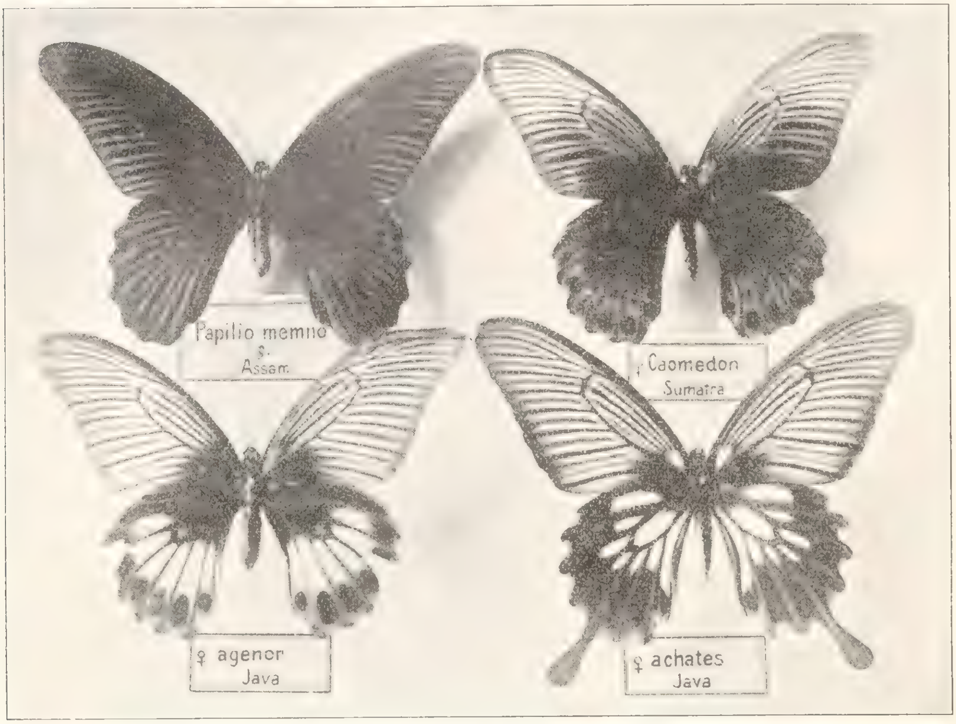


Fig. 15. Papilio memnon, ♂ und 3 Sorten ♀ (laomedon, agenor, achates). Original. Nach Exemplaren des phyletischen Museums in Jena.

Der Polymorphismus ist besonders häufig bei kolonie- und staatenbildenden Tieren, weil hier das Bedürfnis nach Arbeitsteilung besonders groß ist und daher verschiedene Formen erzeugt. Als Beispiel der ersteren Art sei hier an die Kolonie eines kleinen Hydroidpolypen (Podocoryne carnea) erinnert, welche die von einem Einsiedlerkrebs bewohnten Schalen der Wellhornschnecke (Buccinum undatum) als braune Ueberzüge bedecken (Fig. 16). Die punktierte Grundsubstanz ist das gemeinsame Wurzelgeflecht, aus dem hervorragen zahlreiche Nährpolypen mit Tentakeln (np), kleine „Blastostyl“polypen (bl) mit Medusenknospen (mk), Stachelpersonen (st) zum Schutz und am Rande der Schneckenschale eine Reihe von Wehrpolypen (wp) mit vielen Nesselkapseln.

Der soziale Polymorphismus zeigt sich bei staatenbildenden Insekten (Bienen, Hummeln, Wespen, Ameisen, Termiten). Bei Bienen (nur die Honigbiene, Gattung Apis), Hummeln und Wespen finden wir eine Sorte von Männchen und zwei Sorten von weiblichen Tieren: die Königin mit funktionierenden Geschlechtsorganen, welche die Eier absetzt, und die sogenannten Arbeiter mit verkümmerten Geschlechtsorganen, welche nur in seltenen Fällen Eier produzieren. Der Gegensatz zwischen den Arbeitern und der Königin ist bei der Biene äußerlich nicht

groß, weil beide Sorten geflügelt sind. Bei der Königin ist der Hinterleib länger und mehr walzenförmig wegen der stark entwickelten Eischläuche, der Rüssel ist kleiner und den Hinterbeinen fehlt das „Bürstchen" zum Sammeln der Pollenkörner. Die Arbeiter haben einen kürzeren dickeren Hinterleib, einen längeren Rüssel zum Aufsaugen des Nektars der Blüten, und das erste Tarsalglied der Hinterbeine ist auf der Innenseite mit Härchen (dem Bürstchen) besetzt, mit dem die an den Körperhaaren hängen gebliebenen Pollenkörner zusammengefegt und in einer Vertiefung auf der Außenseite des Unterschenkels („Körbchen") nach dem Stock gebracht wird (Fig. 17, 18). Da die Königin ein Körbchen hat, welches sie nie benutzt, muß sie früher auch Pollen gesammelt haben; sie ist also in dieser Beziehung rückgebildet, während die Arbeiterinnen sich hinsichtlich des Rüssels progressiv, hinsichtlich der Ovarien regressiv entwickelt haben. Bei den Ameisen ist der Gegensatz der Formen größer, da die Arbeiter stets flügellos sind. Sie zerfallen außerdem bei vielen Arten in mehrere Formen („Soldaten" mit riesigem Kopf und großen Oberkiefern, „Gouvernanten", welche nur zur Brutpflege dienen), welche durch Zwischenformen miteinander verbunden sein können. Bei den Atta-

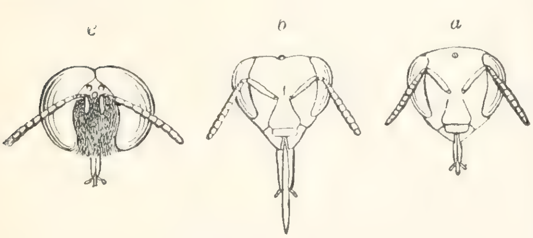


Fig. 17. Köpfe von der Honigbiene. a Königin, Rüssel klein; b Arbeiterin, Rüssel lang; c Drohne, Rüssel klein, Augen so groß, daß sie zusammenstoßen. Aus Hertwig, Zoologie, Fig. 443.

arten, welche Pilze in ihren Stöcken zwischen Blattstücken züchten, sind die Soldaten 15 mm lang, die Blattschneider mittelgroß und die Pilzzüchter nur 2 mm lang. Am stärksten ist der Polymorphismus bei Termiten ausgebildet, weil hier auch die Männchen in mehreren Formen auftreten. Die Weibchen sind zuerst geflügelt und werden während des Schwärmens befruchtet, dann werfen sie die Flügel ab, und nun entwickelt sich der Hinterleib durch Wachsen der Eischläuche zu monströser Größe (Fig. 19).

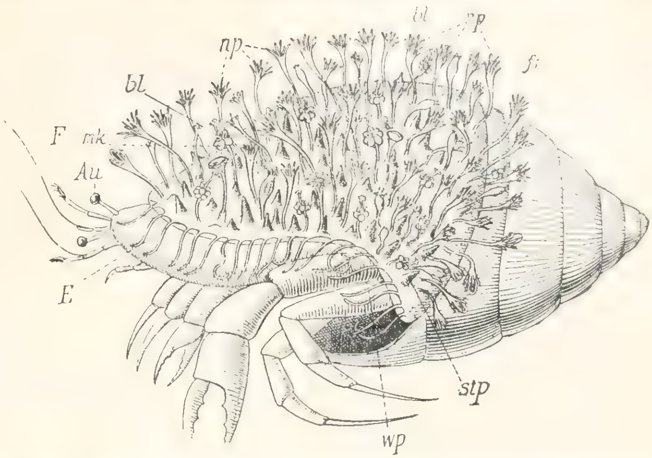


Fig. 16. Podocoryne carnea auf einer Buccinumschale mit Einsiedlerkrebs (E). np Nährpolypen, bl Vermehrungspolypen mit Medusenknospen (mk), stp Stachelpolypen, wp Wehrpolypen. (Aus Weismann, Vorträge, 1904, S. 136, Fig. 34.

Die Poikilogonie (*ποικιλος* verschiedenartig, *γονος*, Geschlecht) oder der Polymorphismus jugendlicher Stadien ist eine verhältnismäßig seltene Erscheinung, welche namentlich bei Insekten beobachtet worden ist. So sind die jugendlichen Raupen des

Fig. 18. Hinterbein der Arbeitsbiene. A von außen mit Körbchen K, B von innen mit Bürstchen auf dem ersten verbreiterten Tarsalglied ta[1], ti Tibia. Aus Hertwig, Zoologie, Fig. 445.



Windenschwärmers (Sphinx convolvuli) grün. Im letzten Stadium bleiben sie entweder grün oder sie werden meistens braun, so daß dann äußerlich bei derselben Art zwei verschiedene Larven vorkommen. Die braunen Raupen scheinen besser geschützt zu sein und sind daher häufiger. Dasselbe findet sich bei verwandten Schwärmerarten. Aehnliche Erscheinungen kennt man von den Larven der Schlangensterne, Würmer und Krebse.

IV. Generationswechsel liegt vor, wenn die gesetzmäßige Verschiedenheit der Formen sich auf mehrere Generationen ver-

teilt. Bei den meisten Arten sind die aufeinander folgenden Generationen gleich: a, a,... Bei Generationswechsel können entweder 2 verschiedene Formen miteinander alternieren: a, b, a, b,... oder die Verhältnisse sind noch komplizierter, z. B. a, a, a, a,... b, c, a, a, a,... b, c,... usw. Es ist üblich, 2 Hauptformen dieser Erscheinung zu unterscheiden, die Metagenese, bei welcher geschlechtliche und ungeschlechtliche Generationen miteinander abwechseln, und die Heterogonie, bei welcher die Generationen stets nur auf geschlechtliche Weise entstehen, wobei diese freilich auch in der Form der Parthenogenese sich äußern kann. Vom Standpunkt der Abstammungslehre aus ist es gleichgültig, ob die Generationen mit verschiedener Organisation und Lebensweise durch Befruchtung oder auf ungeschlechtlichem Wege durch Knospung oder Teilung gebildet werden. Das Hauptinteresse knüpft sich an die Frage, welche biologischen Verhältnisse mögen den Generationswechsel hervorgerufen haben, und welche Vorteile, welche Anpassungen sind damit für die betreffende Art verbunden. Daß der Generationswechsel allmählich entstanden ist, läßt sich daraus entnehmen, daß die zu einer Art gehörenden Formen zuweilen sehr wenig voneinander differieren, während sie in anderen Fällen so außerordentlich verschieden gebaut sind, daß man ihre genetische Zusammengehörigkeit zunächst für unmöglich halten sollte. Beispiele der letzteren Art sind für die Entwickelungslehre besonders interessant, weil daraus hervorgeht, wie außerordentlich weit die Grenzen einer Art von der Natur zuweilen gezogen werden. Ein Polyp und eine Meduse sind so verschieden gebaut, daß man sie zu ganz verschiedenen Ordnungen rechnen würde, wenn sie nicht sich gegenseitig hervorbrächten. Die Natur demonstriert hier gleichsam ad oculos die Richtigkeit der Abstammungslehre, daß ganz verschiedene Geschöpfe durch die Bande der Blutsverwandtschaft verbunden sein können. Unter den biologischen Ursachen des Generationswechsels verdient zunächst der Einfluß der Jahreszeiten erwähnt zu werden. Bei vielen Insekten, namentlich bei Schmetterlingen, finden wir 2 oder 3 Generationen in einem Jahr, welche unter verschiedenen äußeren Verhältnissen aufwachsen und daher verschieden aussehen. Das bekannteste Beispiel aus unserer Heimat ist die Landkarte, bei welcher die Frühjahrsform (Vanessa levana) braun und schwarz gefleckt ist, während die Sommerform (Vanessa prorsa) schwarz und weiß aussieht (Fig. 20). Daß die Temperaturverhältnisse die Ursachen dieser „Saisonformen" sind, geht daraus hervor, daß die Nachkommen von levana wieder zu levana werden, wenn sie als Puppen künstlich der Kälte ausgesetzt werden, und umgekehrt die prorsa wieder prorsa erzeugt, wenn die Puppen unter hoher Temperatur gehalten werden. Durch abgestufte Temperatureinwirkungen lassen sich alle Uebergänge zwischen beiden Formen erzielen, wie sie zuweilen auch in der freien Natur (V. porima) beobachtet werden. Unter den heimischen Schmetterlingen gibt es eine ganze Anzahl von Arten mit Generationswechsel, namentlich unter den Tagfaltern, aber bei keiner Art sind die alternierenden Formen so verschieden wie

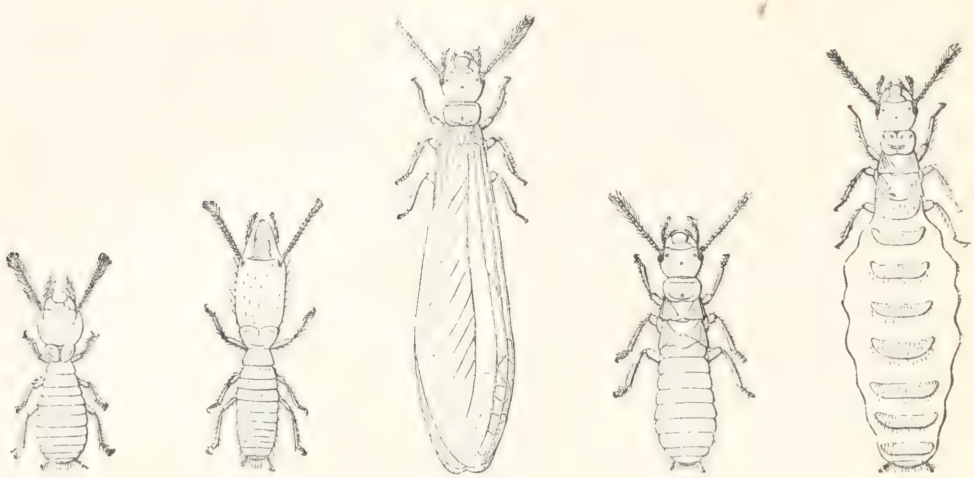


Fig. 19. Verschiedene Formen einer Termite (Termes lucifugus). Arbeiter ungeflügelt, mit kleinem Kopf, Soldaten mit langem Kopf und starken Kiefern; ♀ und ♂ mit Flügeln; ♀ nach dem Abwurf der Flügel; ♀ mit angeschwollenem Hinterleib. Aus Boas (1911, S. 331).

bei der Landkarte. Bei den tropischen Tagschmetterlingen zeigt sich dieselbe Erscheinung als Regenzeit- und Trockenzeitformen, je nachdem die Raupen die saftigen Pflanzen der feuchten oder die weniger bekömmlichen der trockenen Jahreszeit gefressen haben. Die Formen der Regenzeit pflegen daher größer zu sein und intensivere Farben aufzuweisen. Bei den Wasserflöhen (Cladoceren) tritt uns die Erscheinung in viel ausgeprägterer Form entgegen, indem gewisse planktonische Arten, nämlich Daphnia longispina, Hyalodaphnia cucullata und Bosmina coregoni im Laufe des Jahres in gesetzmäßiger Weise ihre Gestalt ändern, wobei jede Form nur wenige Wochen das Feld beherrscht. Während der kalten Jahres-

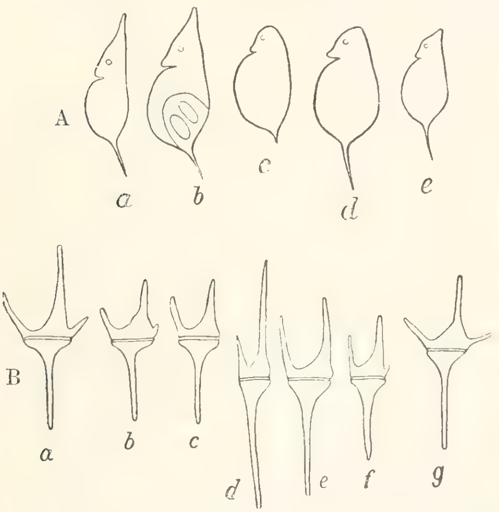


Fig. 21. Saisonformen A (von Hyalodaphnia cucullata aus dem Skanderborgsee, nach Wesenberg-Lund, 1908). a vom 8. August, b vom 18. September, c vom 23. März, d und e vom 7. Juni. Aus Schneider (1911, S. 344, Fig. 182). B von Ceratium hirundinella, a und g vom April, b und f vom Juli, c etwas später, d und e Spätsommer. Aus Schneider (Fig. 179).

zeit werden sie kleiner und kompakter, während sie mit zunehmender Wassertemperatur ihre Oberfläche immer mehr vergrößern, indem Kopf und Schwanzstachel sich bei ersteren zwei Arten lang ausziehen (Fig. 21), während bei Bosmina der Rücken sich stärker wölbt und der Kopfrüssel sich verlängert. Solche „Cyclomorphosen“ sind auch bei anderen Planktontieren, namentlich bei Rädertieren und bei Peridineen (Algen) beobachtet worden. Als zweites biologisches Moment, welches einen Generationswechsel hervorrufen kann, kommt Sessilität in Betracht. Festgewachsene und

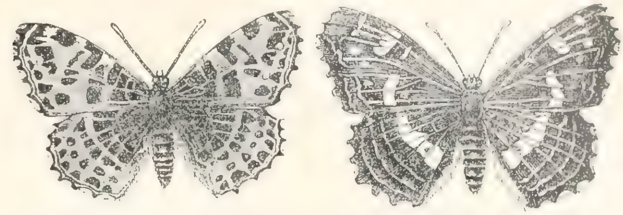


Fig. 20. Saisonformen der Landkarte. Links Frühjahrsform (Vanessa levana), rechts Sommerform (V. prorsa). Aus Boas (1911, S. 53).

langsam bewegliche Arten sind naturgemäß besonderen Gefahren ausgesetzt, und es muß für sie ein großer Vorteil sein, wenn sie alternieren mit einer frei beweglichen Form. So erklärt sich der bei den Polypomedusen vorhandene Generationswechsel (Fig. 22).

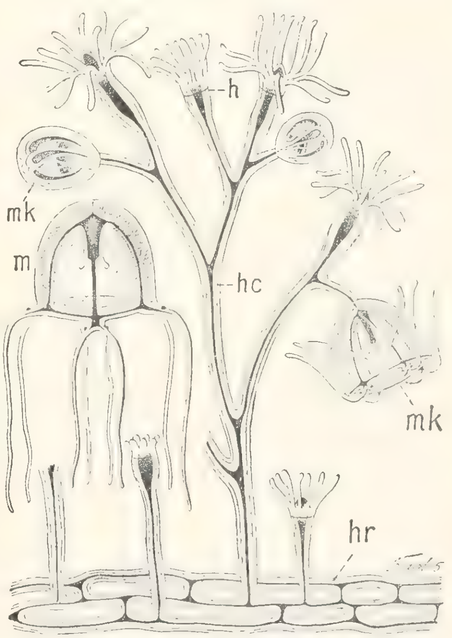


Fig. 22. Bougainvillea ramosa, ein Hydropolyp, an dem die Medusen als Knospen (mk) entstehen und sich später ablösen (m). Aus Hertwig (S. 129).

Die Polypen der hier abgebildeten Bougainvillea bilden reich verzweigte Bäumchen, welche mit den Freßtieren (h) abschließen. An ihnen entstehen durch Knospen, also auf ungeschlechtlichem Wege, die Medusen (mk), welche anfangs festsitzen, sich später aber loslösen und als glockenartige Tierchen

(m) frei umherschwimmen. Sie sind geschlechtlich differenziert. Aus dem befruchteten Ei entsteht wieder ein Polyp, welcher zu einem Bäumchen heranwächst. Das Bedürfnis nach erhöhter Fruchtbarkeit scheint die Ursache des Generationswechsels der Salpen zu sein, welcher von historischem Interesse ist, insofern ihn der Dichter A. von Chamisso im Jahre 1819 in der Südsee zuerst entdeckte. Die Salpen sind tonnenförmige durchsichtige Planktontiere mit Ringmuskeln, welche einen großen Hohlraum umgreifen, in den das Wasser durch Kontraktion der Muskeln vorn herein und hinten heraustritt. So schwimmen sie stoßweise einzeln als „Solitärform" umher. Sie vermehren sich ungeschlechtlich, indem am Hinterende ein langer Zapfen (Fig. 23st.) hervorsproßt und eine 2. Form von geschlechtlichen Tieren, die „Kettensalpen", hervorbringt (Fig. 24). Diese

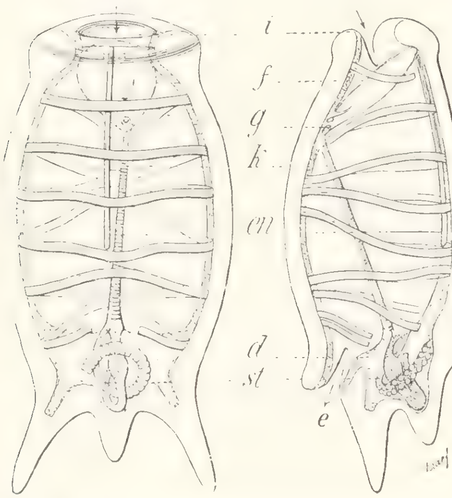


Fig. 23. Salpe (Salpa democratica) hinten mit gebogenem Knospenzapfen (st), an dem die Kettentiere (S. mucronata) durch Knospung entstehen. Aus Hertwig (S. 312).

sitzen zu vielen Hunderten an dem Zapfen, welcher von Zeit zu Zeit sich abschnürt und frei umhertreibt. Da die Solitärform und die Kettenform in Größe und anderen Verhältnissen sehr beträchtlich differieren können, so wurden sie früher vielfach als verschiedene Arten angesehen und erhielten besondere Namen. So gehört zu der Einzelform Salpa democratica das Kettentier Salpa mucronata. Als letztes biologisches Moment, welches in vielen Fällen zum Generationswechsel geführt hat, muß der Parasitismus genannt werden. Hierbei spielen offenbar zwei Bedürfnisse des Parasiten eine große Rolle, der Wirtswechsel und die Notwendigkeit einer intensiven Vermehrung. Jeder Parasit hat die Fähigkeit, in irgendeiner Form den Wirt verlassen zu können, damit er nicht beim Tode desselben zugrunde geht, sondern in einen neuen Wirt eindringen kann. Das Bedürfnis nach zahlreicher Nachkommenschaft erklärt sich aus den geringen Chancen, gerade wieder in ein passendes Wirtstier hinein zu kommen. Sehr einfach liegen die Verhältnisse bei einem kleinen Nematoden (Rhabdonema nigrovenosum), dessen eine Generation parasitisch in der Lunge des Frosches sich aufhält und zwitterig gebaut ist. Die Eier gelangen in den Darm und die jungen Würmchen wandern durch den After ins Freie und entwickeln sich hier zu einer kleinen getrenntgeschlechtlichen zweiten Generation, der sogenannten Rhabditis. Diese lebt im Schlamm, pflanzt sich hier fort und die jungen Würmchen kommen wieder mit der Nahrung in den Frosch. Man sieht hier sehr deutlich, wie die Rhabditisgeneration nur den Zweck hat, eine Neuinfektion zu vermitteln. Viel komplizierter sind die Verhältnisse bei dem bekannten Leberegel Distomum hepaticum, welcher die Leberfäule der Schafe hervorruft (Fig. 25), wie aus folgender Uebersicht der Generationsfolge zu ersehen ist: A. Flimmerlarve (I) im Wasser, Einwanderung in die Wasserschnecke, Umwandelung in die Sporocyste (II). In derselben entstehen B. die Redien (III), welche in ihrem Innern parthenogenetisch erzeugen die C. geschwänzten Cercarien (IV), welche aus der Schnecke auswandern, sich an Grashalmen encystieren (V) und so mit der Nahrung in den Darm der Schafe gelangen. Hier begegnen wir also der bei Parasiten häufigen Erscheinung, daß zwei Wirte aufgesucht werden, zuerst der „Zwischenwirt", später der „definitive Wirt". Dabei wird immer von Fall zu Fall zu entscheiden sein, welcher Wirt als der ursprüngliche anzusehen ist. Bei der geschilderten Art ist es wahrscheinlich die Wasserschnecke, Limnaea minuta, eine etwa 5 mm große Spezies. Dadurch, daß diese häufig mit der Grasnahrung in den Darm der Schafe gelangte, gewöhnte sich der Parasit auch an dieses Tier. Wäre das Schaf von vornherein der Wirt gewesen, so wäre die Anpassungen an das Wasserleben (Flimmerkleid der Larve,

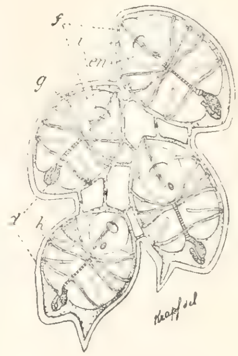


Fig. 24. Ein Stück der Kette mit 4 S. mucronata. Aus Hertwig (S. 313, Fgi. 272).

Ruderschwanz der Cercarie) schwer zu verstehen. Dieser komplizierte Generationswechsel ist also einmal verständlich unter der Annahme des phyletischen Entwickelungsganges, ferner aber zeigt sich in ihm eine Anpassung zur Erzielung einer sehr zahlreichen Nachkommenschaft. Wenn nur 50 Redien in einer Sporocyste und wieder 50 Cercarien in einer Redie entstehen — meist handelt es sich um viel höhere Zahlen — so sind nachher 2500 Cysten vorhanden. Die Wahrscheinlichkeit ist also 2500 mal größer, als wenn die Flimmerlarve direkt, etwa mit dem Trinkwasser in das Schaf gelangen müßte. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Malariaerreger. Dadurch, daß die Plasmodien die roten Blutkörper zerstören, töten sie vielfach ihren Wirt und graben sich damit selbst das Grab. Aber dieser Nachteil wird reichlich aufgewogen durch die Möglichkeit, in viele Mücken und dadurch in viele neue Wirte zu kommen.

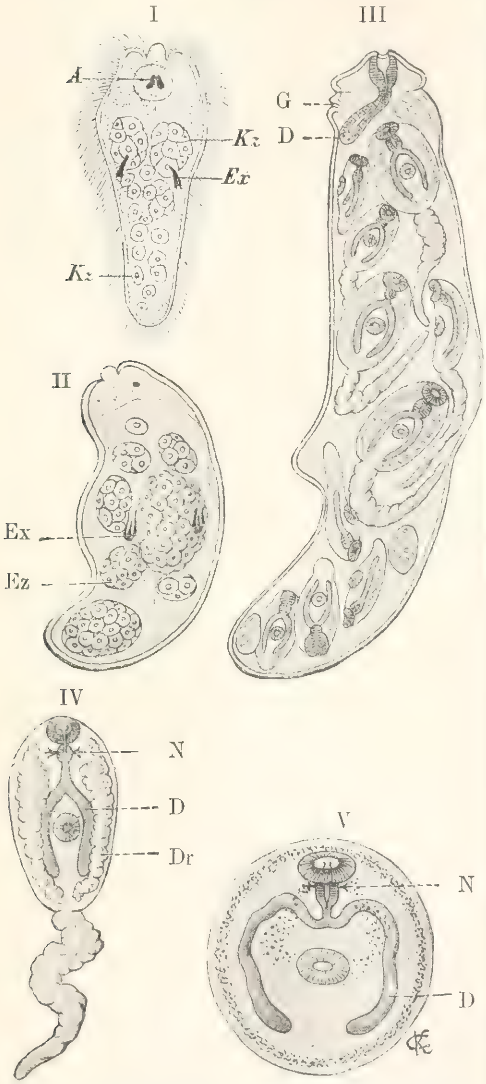


Fig. 25. Entwickelung des Leberegels. I Flimmerlarve, II junge Sporocyste, III Redie mit Cercarien, IV Cercarie, V eingekapseltes junges Distomum. D Darm, Dr Drüsen, A Auge, Ex Exkretionsorgan, G Geburtsöffnung, Kz Keimzellen, Ez Embryonen. Aus Hertwig, Zoologie, S. 256.

D. Schwierigkeiten der physiologischen Artbegrenzung. Wir lernten oben die physiologische Artbegrenzung kennen, nach der alle Geschöpfe, welche sich miteinander paaren und dabei fruchtbare Nachkommen erzeugen, zu einer Art gerechnet werden. Die Konsequenz ist dann, daß alle Individuen zu verschiedenen Arten gezählt werden, welche entweder sich überhaupt nicht paaren oder dabei Nachkommen haben, welche nicht fortpflanzungsfähig sind. Die physiologische Artumgrenzung ist zweifellos von größter Bedeutung. Ja in der freien Natur selbst entscheidet die „sexuelle Affinität" darüber, ob 2 Formen mit gemeinsamem Wohngebiet dauernd getrennt bleiben oder Zwischenformen erzeugen. Wir treffen vielfach nebeneinander 2 oder mehrere Arten, welche oft nur schwer für das Auge zu unterscheiden sind und die trotzdem immer scharf getrennt bleiben, weil sie sich selbst als etwas Verschiedenes fühlen und sich nicht mit einander kreuzen. Oder wenn es ab und zu zu einer Paarung kommt, so sind die Nachkommen nicht fruchtbar, wie etwa beim Rackelhahn Tetrao medius, welcher aus Auerhahn × Birkhenne hervorgeht. Der physiologische Artbegriff ist aus diesem Grunde dem morphologischen überzuordnen, denn der letztere existiert nur in den Köpfen der Menschen, während das Prinzip des ersteren das reale Band der Blutsverwandtschaft zwischen den verschiedenen Individuen schlingt und die Artgenossen dadurch zu einer natürlichen Einheit verbindet. Diese Einheit, das heißt diese Summe der untereinander zeugungsfähigen Individuen, nennen wir eine Art, und daraus folgt, daß jede Art etwas Reales ist, während der Artbegriff selbstverständlich wie jeder Begriff etwas Abstraktes ist. Es ist daher nicht richtig, wenn die Art vielfach schlechthin als abstrakt bezeichnet und nur den Individuen reale Existenz zugesprochen wird. Die alte Methode, alle äußerlich verschiedenen, aber doch untereinander oder mit der Hauptform fruchtbaren Variationen als Varietäten einer Art anzusehen, alle unfruchtbaren aber als verschiedene Arten anzusprechen, besteht also zurecht.

Kommen wir nun aber in jedem Falle mit dieser physiologischen Artdefinition aus? Leider nicht, sie versagt ebenso wie die morphologische, und zwar aus doppeltem

Grunde. Einmal sind häufig die allernächsten Verwandten, also die Geschwister untereinander oder auch Kinder mit ihren Eltern unfruchtbar, namentlich wenn in dem betreffenden Stamm schon seit mehreren Generationen Inzucht getrieben wurde. Dies gilt speziell für höhere Tiere (Säuger und Vögel), während viele niedere und auch Pflanzen gegen Inzucht im höchsten Grade unempfindlich sind. Es geht aber natürlich nicht an, solche nächste Verwandte, bloß weil sie unfruchtbar sind, zu verschiedenen Arten zu rechnen. Zweitens läßt die sexuelle Affinität durchaus nicht in demselben Maße nach wie die morphologische Uebereinstimmung abnimmt. Beide Erscheinungen laufen nur in der Hauptsache parallel, während im einzelnen zahlreiche Ausnahmen und Besonderheiten existieren. Es gibt echte Varietäten (z. B. bei Mais und Cucurbita), welche dauernd unfruchtbar sind, während andererseits unzweifelhafte Artbastarde fruchtbar sein können. Dies letztere gilt namentlich für Kreuzungen von Haustieren mit nahe verwandten Arten, wie z. B. Hund × Wolf, Hauskatze × Wildkatze, Steinbock × Ziege. Ja es gilt zuweilen für Bastarde verschiedener Gattungen: Ziege × Gemse, Sporengans (Plectophorus gambensis) × türkische Ente (Cairine moschata). Es kommt sogar vor, daß die reziproken Kreuzungen derselben Art sich verschieden verhalten. So gibt ♂ Smerinthus ocellata (Abendpfauenauge) × ♀ Populi (Pappelschwärmer) viele gut entwickelungsfähige Raupen, während die umgekehrte Paarung selten gelingt. Nach den Erfahrungen mehrerer Pflanzenzüchter ist Mirabilis jalapa ♀ × Mirabilis longiflora ♂ möglich, aber nicht umgekehrt. Hat sich zwischen 2 Varietäten die Barriere der Unfruchtbarkeit oder der gegenseitigen Abneigung aus irgendeinem Grund herausgebildet, so sind sie „sexuell isoliert". Sie können dann auf demselben Wohngebiet unabhängig voneinander sich weiter entwickeln. Näheres über die sexuelle Isolation und ihre theoretische Bedeutung bei Plate, Selektionsprinzip, Kapitel IV, III.

3. **Beweise aus der Paläontologie.** I. Allgemeines (Uebersicht der geologischen Schichten, vgl. den Artikel Geologie). Wenn die Abstammungslehre zu recht besteht, müssen sich für sie aus der Erdgeschichte Beweise entlehnen lassen, denn da die Erdschichten nacheinander entstanden sind und aus verschiedenen Zeiten stammen, so müssen sie verschiedene Versteinerungen enthalten. Es ist zu erwarten, daß diejenigen der älteren Schichten einfacher gebaut sind als diejenigen der jüngeren Zeit. Tatsächlich sprechen sehr viele Tatsachen der Paläontologie für die Richtigkeit der Deszendenztheorie, und, soviel ich weiß, keine gegen sie, obwohl zuzugeben ist, daß an der Hand der Fossilien auf viele Fragen, welche man stellen kann, keine Antwort, weder im bejahenden noch im verneinenden Sinne, gegeben werden kann. Obwohl gegen 100000 versteinerte Organismen bekannt sind, ist doch dies Material sehr lückenhaft, wenn man bedenkt, über wie lange Zeiträume es sich verteilt und welche ungeheure Mengen von Individuen während derselben gelebt haben müssen. Diese Lückenhaftigkeit erklärt sich daraus, daß ein Organismus nur in seltenen Fällen zu versteinern vermag, nämlich nur dann, wenn er gleich nach dem Tode dicht von feinem Schlamm oder Sand eingehüllt wird, was also eine rasche Sedimentbildung voraussetzt. Dann werden die Weichteile verwesen, höchstens Abdrücke zurücklassen, die porösen Hartteile (Schalen, Skelette, Zähne) aber können von wässerigen Minerallösungen durchtränkt werden, welche durch Ausscheidung der Mineralien später die Versteinerungen hervorrufen, und auf diese Weise ein genaues Abbild der Formen und Strukturen der Tiere oder Pflanzen liefern, in denen sie ausgefallen sind. Am häufigsten scheidet sich kohlensaurer Kalk in dieser Weise aus. Daneben kommt noch Kieselsäure (Quarz, Hornstein) oder Schwefeleisen in Betracht. Landtiere können demnach nur versteinern, wenn sie zufällig in einen Fluß oder Bach hineinfallen und dann von Sand oder Schlamm zugedeckt werden. Die Skelette aller Landtiere, welche auf der Erdoberfläche liegen bleiben, zerfallen in wenigen Jahren vollständig unter dem Einfluß der Atmosphärilien. So erklärt sich die ungeheuere Seltenheit der Zwischenformen zwischen Mensch und Affen. Diese waren höchstwahrscheinlich Urwaldbewohner und starben im Gestrüpp, ohne die Möglichkeit einer Fossilisierung. Am günstigsten sind die Bedingungen zur Versteinerung für die Bewohner seichter Meere, der Meeresküsten und des Süßwassers. Aber selbst bei diesen werden weitaus die meisten Individuen nach ihrem Tode vollständig zerfallen, und ihre Hartteile werden durch Wasserbewegungen zerrieben werden. Sind aber die betreffenden Organismen versteinert, so gehört immer noch ein glücklicher Zufall dazu, daß sie im Innern der Erde von sachverständigen Menschen gefunden werden. So erklärt es sich auch, daß sehr oft von einer fossilen Art nur wenige Exemplare bekannt sind, z. B. von dem berühmten Urvogel (Archaeopteryx lithographica) nur 2 Exemplare, oder daß nur wenige Bruchstücke (einzelne Knochen, Zähne oder Schalenteile) einer Art gefunden worden sind. Immerhin darf die Lückenhaftigkeit des paläontologischen Materials nicht überschätzt werden. Von manchen Tierabtei-

lungen haben wir ein reichhaltigeres Bild bezüglich der fossilen als der rezenten Arten. So sind von Brachiopoden allein aus dem Silur zirka 2000 Arten bekannt, denen nur zirka 140 Formen der Jetztzeit gegenüberstehen. Von Säugern kennen wir ungefähr $^1/_3$ mehr fossile als lebende Arten. Von den Reptilien sind gegenwärtig nur verhältnismäßig spärliche Reste vorhanden, während sich der ganze Reichtum an Ordnungen und Familien allein dem Paläontologen enthüllt.

II. Verschiedene Faunen und Floren zu verschiedenen Erdperioden. Der wichtigste Eindruck im Sinne der Abstammungslehre, welcher sich den Versteinerungen entlehnen läßt, ist die Verschiedenartigkeit der Tiere und Pflanzen in den aufeinanderfolgenden Erdperioden. Darauf beruht die große Bedeutung, welche die Versteinerungen als „Leitfossilien" zum Erkennen des Alters der Schichten besitzen. Dieses läßt sich nicht an ihrer mineralogischen Zusammensetzung erkennen, ob sie etwa aus Sandstein oder aus Thon oder Basalt bestehen, sondern die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Zeitperiode wird nur erschlossen aus den Versteinerungen. Gehen wir von der Jetztzeit aus, so werden die Lebewesen um so verschiedenartiger, je weiter wir in die Tiefe der Erde zu den älteren Schichten vordringen. In der Eiszeit (Diluvium) unmittelbar vor der Gegenwart kommen noch zum Teil dieselben Arten vor, welche jetzt leben. In der letzten Periode des Tertiärs, dem Pliozän, fehlen alle rezenten Arten, aber sie gehören noch vielfach zu Gattungen, welche auch noch jetzt vorhanden sind. Noch weiter zurück stoßen wir auch auf völlig neue Gattungen. Dabei konstatieren wir im allgemeinen ein:

III. Ansteigen der Organisationshöhe von den Bewohnern der älteren Schichten zu denen der jüngeren. Diese wichtige Erkenntnis läßt sich besonders gut für die Wirbeltiere durchführen. Die Fische treten zuerst im Silur auf, die Amphibien (Stegocephalen) im Carbon, echte Reptilien im Perm, die Vögel in der Jura-, Säuger in der Triaszeit. Unter den Pflanzen finden sich Landformen (Moose) zuerst im Silur, während im Cambrium nur Algen bekannt sind. Im Carbon treten Farne und Gymnospermen (Coniferen, Cycadeen) auf und erst am Ende des Mittelalters der Erde, in der Kreide, erscheinen die Blütenpflanzen. Für die wirbellosen Tiere läßt sich der obige Satz weniger gut durchführen, weil fast alle Hauptgruppen schon in den ältesten fossilführenden Schichten vorkommen. Offenbar sind die ältesten Reste teils durch den ungeheueren Druck der auflastenden Erdschichten, teils durch die Wirkung des heißen Erdinnern bis zur Unkenntlichkeit zerstört worden. In einer der ältesten belebten Schichten, im amerikanischen Untercambrium, sind Tiere der verschiedensten Klassen gefunden worden (Fig. 26): Ich

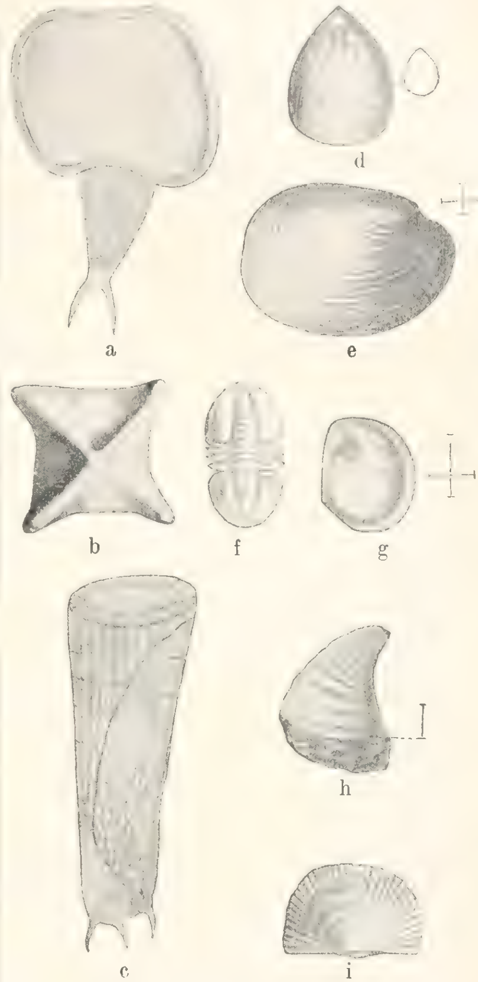


Fig. 26. Die ältesten deutbaren (untercambrischen) Organismen. Nach Walcott, Nathorst, und Bornemann. a Phyllopodenkrebs $^1/_1$, b Magenausguß einer Meduse $^2/_3$, c Schwamm oder Koralle (Coscinocyathus) $^2/_3$, d Brachiopod (Lingulella). e Muschel (Fordilla), f Trilobitenkrebs (Microdiscus) $^1/_1$, g Ostracodenkrebs (Aristozoë), h Schnecke (Stenotheca), i Brachiopod (Orthisina) $^1/_1$. Aus Abstammungslehre, 1911, S. 172.

nenne Hydrozoen, Scyphozoen, Brachiopoden, Lamellibranchier, Gastropoden, Pteropoden, Crustaceen und Bodenspuren von Würmern. Innerhalb der einzelnen Phylen und Klassen aber läßt sich das allmähliche Ansteigen der Organisationshöhe auch bei den wirbellosen Tieren vielfach konstatieren.

So treten Seesterne und Schlangensterne zuerst im Cambrium, die höher organisierten regulären Seeigel im Silur auf und erst sehr viel später, im Lias, folgen die irregulären Seeigel. Die ältesten Schnecken im Untercambrium haben eine einfache napfförmige Schale, aber schon im Obercambrium folgen Vertreter mit eingerollten Schalen. Die Cephalopoden im Untercambrium beginnen mit Arten, welche eine gestreckte Schale (Volborthella) besitzen, im Silur folgen Nautiloiden und Goniatiten mit eingerollter Schale, welche in der Permzeit ihre höchste Ausbildung mit komplizierten Lobenlinien erlangen. Die Rückbildung der Schalen, wie sie für die lebenden Sepien mit innerer Schulpe charakteristisch ist, beginnt noch später im unteren Jura. Bei den Insekten treten die Urformen (Paläodictyoptera) im Carbon auf und leiten in der Triaszeit zu den Käfern über. Die höher stehenden Abteilungen mit nichtbeißenden Mundwerkzeugen folgen später: so die Fliegen im unteren Jura, die Schmetterlinge und Hymenopteren im oberen Jura. Es ließen sich noch viele derartige Beispiele anführen, welche die Richtigkeit des Satzes beweisen, daß die Kompliziertheit und damit die Höhe der Organisation im Laufe der Zeit zugenommen hat. Dieses Zeugnis der Erdgeschichte läßt sich nur vom Standpunkt der Entwickelungslehre aus verstehen, während es vom Standpunkt der Schöpfungslehre aus unerklärlich bleibt, warum überhaupt die verschiedenen Erdperioden ein so verschiedenartiges Bild der Lebewelt zeigen und warum nicht der allmächtige Schöpfer einfache und hochstehende Arten gleichzeitig erschaffen hat. Dabei soll nicht verschwiegen werden, daß zuweilen Ausnahmen von jenem Satz beobachtet werden. So treten z. B. die Crinoiden im unteren Silur auf, also später als die Seesterne, obwohl wir aus der vergleichenden Anatomie schließen müssen, daß sie die ältesten Echinodermen unter den jetzt noch lebenden Klassen sind. Ebenso treten unter den Amphibien die Frösche in der Jurazeit, die einfacher organisierten Molche erst in der nächsten Periode, der Kreide, auf. Diese Widersprüche haben wahrscheinlich in der Lückenhaftigkeit der paläontologischen Ueberlieferung ihren Grund, indem anzunehmen ist, daß die ältesten Vertreter der primitiveren Gruppen noch nicht gefunden worden sind.

IV. Aehnlichkeit der Lebewelt in aufeinander folgenden Perioden. Cuvier, welcher noch auf dem Boden der Schöpfungslehre stand, suchte die Verschiedenartigkeiten der Lebewelt in den verschiedenen Perioden der Erdgeschichte durch wiederholte selbständige Schöpfungen zu erklären. Am Ende jeder Periode sollte ein „Kataklysmos“, eine Sündflut, alle Lebewesen zerstört haben. Es hat sich aber herausgestellt, daß die Faunen und Floren nicht unvermittelt auftreten, sondern sie schließen sich an verwandte Formen an in den jüngst vorhergehenden Schichten. Das läßt sich besonders deutlich in solchen Gebieten der Erde erkennen, welche noch jetzt eine charakteristische Lebewelt beherbergen. Für Australien sind die Monotremen und Beuteltiere charakteristisch, denn abgesehen von den eingeschleppten Nagern, dem mit dem Menschen eingeschleppten Dingohund und den flugfähigen Fledermäusen gehören alle australischen Säuger nur diesen beiden Klassen an. Da ist es nun von hohem Interesse, daß alle fossilen Säuger aus dem Diluvium und Pliozän ebenfalls Beuteltiere oder Kloakentiere sind. Es erklärt sich dies daraus, daß Australien seit mesozoischen Zeiten von Asien isoliert war und daher keine anderen Säugetiergruppen aufnehmen konnte. Die für Neuseeland so charakteristische Vogelgattung Apteryx (Kiwi) hat ihre Vorläufer



Fig. 27. Archaeopteryx lithographica, Urvogel der Jurazeit. cl Schlüsselbein, sc Schulterblatt, h Oberarm, r Speiche, u Elle, c Handwurzel, I bis IV Zehen. Aus Hertwig, Zoologie, S. 28.

in den ebenfalls flugunfähigen Dinorniden. Für Südamerika sind Edentaten (Faultier, Gürteltier, Ameisenbär), die Lamas und unter den Affen die Cebiden (Kapuzineraffen) charakteristisch, und diese selben 3 Gruppen sind auch fossil bekannt aus den postpliozänen Höhlen von Brasilien und den pliozänen Pampasschichten.

V. Zwischenformen und Kollektivtypen. Wenn die Arten sich im Laufe der Zeiten stammbaumartig in andere Formen aufgelöst haben, von denen ein Teil der Jetztzeit angehört, so wird man unter den fossilen Arten Zwischenformen erwarten dürfen, und auch solche Arten, welche die Merkmale von 2 oder mehr jetzt scharf geschiedenen Gruppen in sich vereinigen. Die letzteren hat man Kollektivtypen genannt. Unter den Zwischenformen verdient besonders der Urvogel Archäopteryx lithographica (Fig. 27) aus dem der Jurazeit angehörigen Solenhofener Schiefer genannt zu werden. Aus vielen Tatsachen der vergleichenden Anatomie und der Entwickelungsgeschichte geht hervor, daß die Vögel aus Eidechsen entstanden sind. Der Urvogel stand den lebenden Vögeln schon viel näher als den Eidechsen, wie die am Unterarm, Schwanz und Körper vorhandenen Federn beweisen. Aber er besaß andererseits noch typische Eigenschaften der Eidechsen, einen langen Schwanz, Zähne in den Kiefern und 3 deutlich getrennte, mit Krallen versehene Finger sowie Bauchrippen. Das flache Brustbein ohne Kiel, das Fehlen der sogenannten Processus uncinati (Fig. 49u), welche die Rippen untereinander verbinden und dem Brustkorb mehr Festigkeit verleihen, deuten an, daß der Urvogel ein noch nicht so hohes Flugvermögen besaß, wie es den jetzigen Vögeln zukommt. Aus der Kreide sind andere Gattungen von Vögeln (Hesperornis, Ichthyornis) bekannt, welche ebenfalls zahlreiche Zähne in einer Rinne der Kiefer besaßen. Es waren Fischfresser, welche mit ihren Zähnen die Beute besser festhalten konnten als mit einem Hornschnabel, welcher bei Vögeln in Anpassung an die vegetabilische Nahrung entstand. Durch ihre Flügel vermögen die Vögel die Aeste und Zweige der Bäume zum Nahrungserwerb aufzusuchen. Hand in Hand hiermit entstand der Schnabel, denn das zähe Pflanzenmaterial läßt sich leichter mit dem wie eine Schere wirkenden Schnabel abschneiden, als durch Kaubewegungen der Zähne abtrennen. Aus demselben Grunde sind wohl die Schildkröten ihrer Zähne verlustig gegangen. Daß sie dieselben aber ursprünglich besessen haben, beweist einer der ältesten Vertreter (Placochelys placodonta) aus der oberen Trias, welcher noch mit Zähnen versehen ist. Die Kollektivtypen pflegen noch wenig ausgeprägte Merkmale zu besitzen, welche eine Weiterbildung nach verschiedenen Richtungen hin gestatten. Die ältesten Insekten des Obercarbons können hier genannt werden: die Vorder- und Hinterflügel sind gleich gebaut, die Segmentierung ist sehr gleichartig, es sind Schreitbeine mit wenigen Fußgliedern vorhanden, die Mundwerkzeuge sind kauend.



Fig. 28. Stegocephale, Keraterpeton crassum, restauriert, Skelett in den mutmaßlichen Umriß eingezeichnet, ungefähr natürliche Größe. Rechts die Unterseite des Rumpfes mit den knöchernen Schuppen. cl Schlüsselbein, e Episternum, b Becken. Aus Boas, Zoologie, 1911, S. 514, Fig. 490.

Alle diese Eigenschaften gestatten eine Differenzierung nach den verschiedensten Richtungen. Da ihre Larven wahrscheinlich durch Kiemenanhänge an den Beinen atmeten, so müssen sie im Wasser gelebt haben, wie es jetzt noch bei Libellen und anderen ursprünglichen Insekten der Fall ist. Sehr auffallend sind die kleinen Flügelstummel

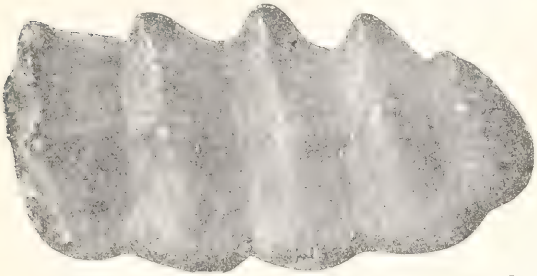


Fig. 29. Letzter oberer Molar von Mastodon americanus aus dem Pleistozän. Länge 180 mm. Aus Abstammungslehre, 1911, S. 234, Fig. 25b.

am Prothorax, welche ein drittes Paar von Flugorganen andeuten. Die ältesten landbewohnenden Wirbeltiere des Obercarbons, die Stegocephalen, sind ein ausgesprochener Kollektivtypus, da sie die Merkmale von Amphibien und Reptilien in sich vereinigen. An die Amphibien erinnert die molchartige Gestalt (Fig. 28), der häufig sehr breite Kopf, die zwei Gelenkhöcker des Schädels und die Knochen seiner Unterseite, die Kiemenatmung in der Jugend und die Metamorphose. Auf der anderen Seite erinnert das

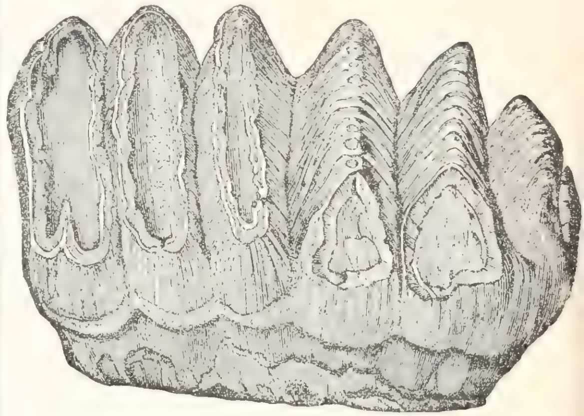


Fig. 30. Oberer Molar von Stegodon clifti aus dem unteren Pliozän der Siwalik Hills in Ostindien. ½ natürlicher Größe. Aus Abstammungslehre, 1911, S. 234, Fig. 26.

Schädeldach unzweifelhaft an die niedersten Reptilien (Cotylosaurier) durch den Besitz verschiedener Knochen, welche den Amphibien fehlen (Supraoccipitale, Epioticum, Supratemporale, Postorbitale). Reptilienartig sind auch die langen Rippen, das Episternum und die Schlüsselbeine des Brustgürtels, das Verschmelzen der Beckenknochen und das Vorkommen knöcherner Hautschuppen. Die eozänen Säuger sind die Wurzel der Insektivoren, Huftiere, Raubtiere und mancher anderer Ordnungen. Daher zeigen sie ausgesprochen primitive Merkmale. Es waren kleine fünfzehige Sohlengänger mit kleinen Krallen, mit niedrigem Schädel, langgestreckter Schnauze und einem sehr vollständigen Gebiß von 44 Zähnen. Die rezenten Insektivoren und die Huftiere sind so scharf trennte Ordnungen, daß niemand sie verwechseln kann. Die eozänen Ursäuger zeigen aber so wenig markante Eigenschaften, daß eine Gruppe unter ihnen, die Pleuraspidotheriiden von einem Forscher als Insektenfresser, von einem anderen als Huftiere gedeutet werden konnten.



Fig. 31. Seitenansicht eines oberen Molaren von Elephas columbi aus dem Pleistozän. Stark verkleinert. A—B Kaufläche. Aus Abstammungslehre, 1911, S. 235, Fig. 27.

VI. Die allmähliche Komplikation desselben Organes bei verwandten Arten

einer Gruppe im Laufe der Zeit läßt sich an dem paläontologischen Material immer wieder verfolgen. Ein bekanntes Beispiel dieser Art sind die Backzähne der Elefanten. Bei der ältesten Gattung Dinotherium sind auf jedem Backzahn 2 bis 3 Querjoche vorhanden, wie wir es in ähnlicher Weise bei den rezenten Tapiren finden. Daran schloß sich die Gattung Mastodon, bei welcher die Querjoche zahlreicher werden und bis zu 6 auf demselben Zahn stehen (Fig. 29). Bei der Gattung Stegodon finden sich 6 bis 12 Querjoche und um sie fester zu machen, schiebt sich zwischen sie Zement ein (Fig. 30). Endlich bei Elephas wird die Zahl der Querjoche noch bedeutend größer und kann bis zu 30 ansteigen; dabei werden sie hoch und schmal und sind fest durch Zement verkittet. Mit der zunehmenden Zahl der Querfalten werden die Backzähne selbst größer, so daß sie bei Elephas so groß sind, daß in jedem Kiefer nur einer in Funktion treten kann. Bei dem in Figur 31 abgebildeten Zahn von Elephas columbi sind etwa 20 Querfalten vorhanden. Die neuen Untersuchungen von Andrews im ägyptischen Fayum haben uns über den Ursprung der Elefanten sehr wertvolle Aufschlüsse gebracht. Dabei hat sich auch ergeben, wie die riesigen Stoßzähne im Oberkiefer der Elefanten entstanden sind (Fig. 32). Die Ausgangsform (a) ist das kleine Moeritherium aus dem ägyptischen Eozän mit einem Schädel, welcher durch das kleine, nach oben gerückte Nasenbein und die querjochigen Backzähne an Tapire erinnert. Die Zahnformel ist $\frac{3,\ 1,\ 3,\ 3}{2,\ —,\ 3,\ 3}$. Im Oligozän Aegyptens treffen wir Paläomastodon Beadnelli (b), bei dem der Unterkiefer stark verlängert ist. Von Schneidezähnen ist jederseits nur einer von bedeutender Größe vorhanden, die Eckzähne sind verschwunden, so daß sich die Formel ergibt

$$\begin{matrix} 1, —, 3, 3 \\ 1, —, 2, 3. \end{matrix}$$

Aus dem Miozän Nordafrikas stammt Tetrabelodon angustidens (c) mit noch bedeutenderer Verlängerung der Stoßzähne. Vier derartige gewaltige Gebilde scheinen aber den Kopf zu sehr beschwert zu haben. So sehen wir, daß bei anderen Arten derselben Gattung die unteren Schneidezähne sich rückbilden, während die oberen dafür um so größer werden (d = T. longirostre, aus dem unteren Pliozän, e = T. arvernense aus dem Oberpliozän).

Bekannte Beispiele für eine solche zunehmende Komplikation desselben Organs bei verwandten Formen sind die Schalen der Ammoniten, welche zuerst gestreckt

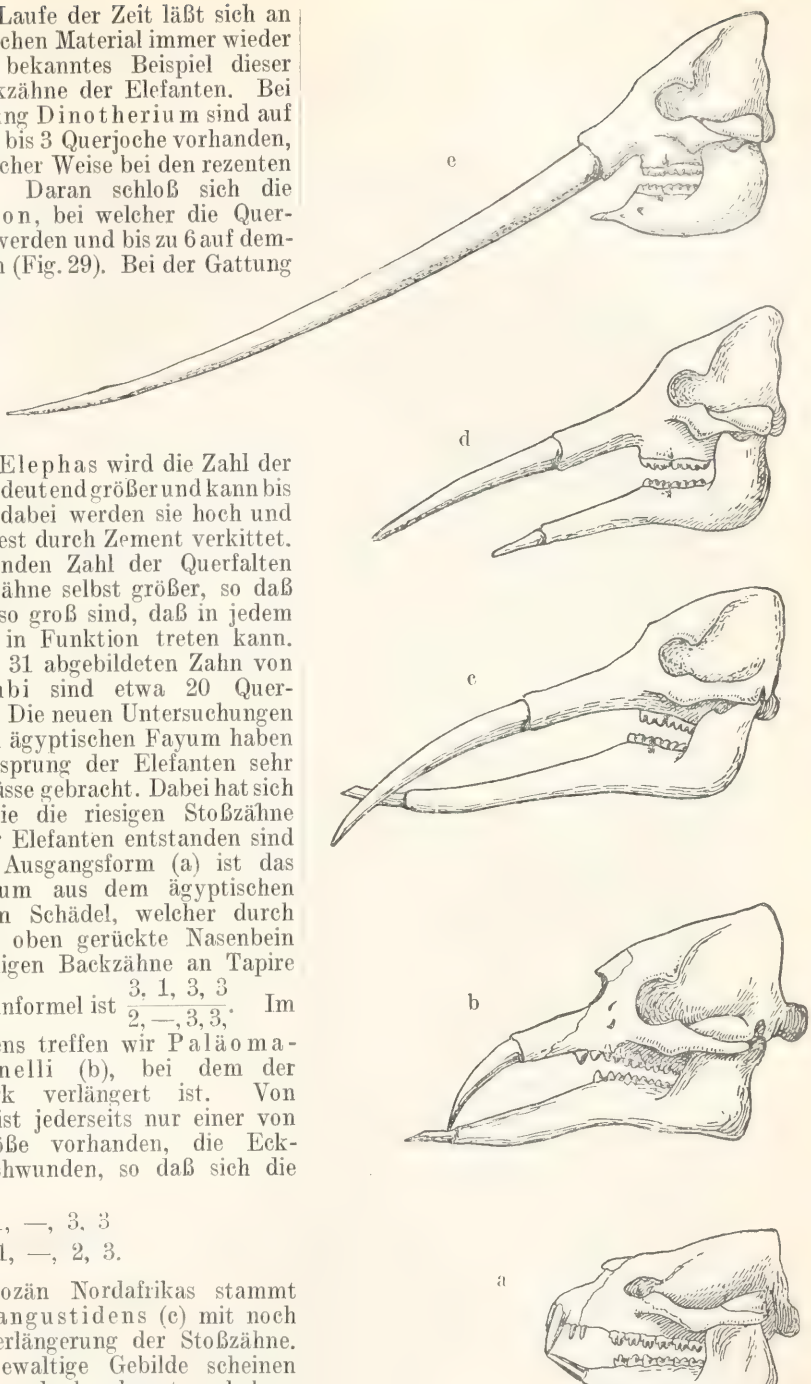


Fig. 32. Entwickelung des Schädels fossiler Elephanten. a Moeritherium Lyonsi Andrews, Obereozän Aegyptens, $^1/_{10}$ natürlicher Größe. b Palaeomastodon Beadnelli Andrews, Oligozän Aegyptens, $^1/_{16}$ natürlicher Größe. c Tetrabelodon angustidens Cuv. Miozän Nordafrikas, $^1/_{33}$ natürlicher Größe. d T. longirostre Kaup, Unterpliozän Europas, $^1/_{35}$ natürlicher Größe. e T. arvernense Croiz. et Job. Oberpliozän Europas, $^1/_{30}$ natürlicher Größe. Aus Abstammungslehre, 1911, S. 231.

waren, und das Hirschgeweih; doch fehlt hier der Platz zu ihrer Erläuterung.

VII. Paläontologische Formenreihen und Stammbäume. Das Ziel der deszendenztheoretischen Forschung muß die Aufstellung des natürlichen Stammbaumes sein. Hierzu kann die Möglichkeit in doppelter Weise vorhanden sein, entweder, indem an derselben Stelle der Erde die von unten nach oben folgenden Schichten zahlreiche Verstei-

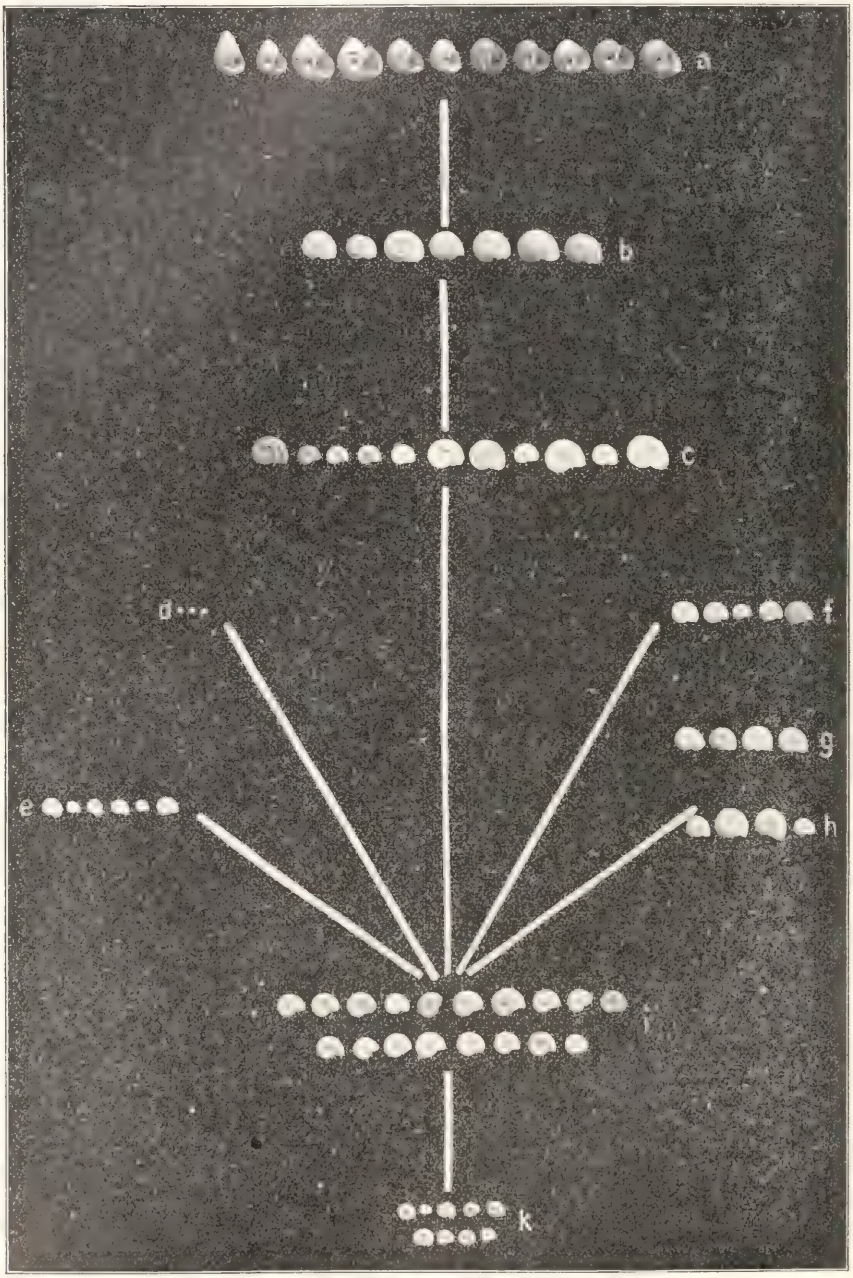


Fig. 33. Formenreihe des Planorbis multiformis Bronn aus dem obermiozänen Süßwassersee von Steinheim. Original nach einem Präparat des phyletischen Museums in Jena. a turbiniformis (links) bis trochiformis (rechts), b elegans (links) bis rotundatus (rechts), c sulcatus (links) bis discoideus (rechts), d costatus, e Zietenii, f tenuis, g oxystomus, h Kraussi, i steinheimensis, k laevis, Stammform.

nerungen einer phyletischen Reihe aufweisen, so daß daran der natürliche Entwickelungsgang festgestellt werden kann, oder indem die einzelnen Etappen auf verschiedene Gebiete der Erde verteilt sind, so daß ihre Zusammengehörigkeit nur daraus gefolgert werden kann, daß sie zeitlich und morphologisch sich zu einer Reihe aneinander schließen lassen. Die letztere Möglichkeit ist natürlich viel häufiger gegeben, während die erstere nur von einigen Süßwasserschnecken bekannt ist. In Steinheim (Württemberg) befinden sich Sandgruben, welche durch Versandung eines Süßwassersees der Obermiozänzeit entstanden sind. Sie sind dicht gefüllt mit kleinen Schneckchen, welche man wegen ihrer Vielgestaltigkeit als Planobis multiformis zusammengefaßt hat. Wenn man von unten nach oben diese Schichten verfolgt, so läßt sich der Entwickelungsgang in seltener Vollständigkeit feststellen. Freilich ist es noch nicht gelungen, über alle Einzelheiten Einstimmigkeit zu erzielen, weil in jedem Horizont mehrere Sorten vorkommen. In der Hauptsache aber kann kein Zweifel darüber sein, daß die Ausgangsform eine sehr kleine flache Schale war, welche allmählich größer und mehr kegelförmig wurde (Fig. 33) und sich dabei in 3 oder 4 Aeste spaltete. Die Ursache dieser Veränderung ist wahrscheinlich in dem Zufluß von heißen Quellen zu sehen, durch welche die Wassertemperatur allmählich höher wurde. Eine ganz ähnliche Entwickelungsreihe ist durch Neumayr für unterpliozäne Paludinen in Westslavonien festgestellt worden. Von einer kleinen kegelförmigen Ausgangsform (Paludina neumayri) mit glatten, stark gewölbten Windungen haben sich 3 Hauptstämme entwickelt, wobei in jeder die Größe zunimmt und sich eigenartige Skulpturen an der Oberfläche ausbilden. Auch hier liegen die einzelnen Formen kontinuierlich übereinander, die ältesten zu unterst, die hochentwickelten zu oberst, und mit dem Auftreten einer neuen Art in einer jüngeren Schicht hört die vorhergehende Form auf. Als Ursache dieser Umwandlung wird allmähliche Aussüßung des zuerst brackischen Wasserbeckens angenommen. Die eine dieser Reihen ist in Figur 34 abgebildet.



Fig. 34. Entwickelungsreihe der westslavonischen unterpliozänen Paludina neumayri (oben links) zu P. hoernesi (unten rechts). Aus Schneider (1911, S. 25).

Genetische Reihen der zweiten Art sind natürlich viel häufiger konstruiert worden, denn in den meisten Fällen wandern die Tiere umher oder werden passiv verschlagen, so daß sich ihre phyletische Entwickelung nicht an einem Gebiete der Erde abspielt, sondern die eine Stufe in Europa, die nächste vielleicht in Nordafrika, die dritte etwa in Asien gefunden wird. Ein derartiges Beispiel lernten wir schon oben bei Elefanten kennen. Dann ist natürlich die Sicherheit nicht so groß, daß wirklich nur Glieder einer Entwickelungslinie zusammengestellt werden, sondern vielfach werden die zu parallelen Aesten gehörigen Arten irrtümlich zu einer Reihe angeordnet. Durch fortgesetzte kritische Berücksichtigung aller der Untersuchung zugänglichen Organe werden aber in der Regel solche Irrtümer über kurz oder lang aufgedeckt. Gehen z. B. von einer Stammform 3 Reihen aus

```
  b—c
a<d—e
  f—g
```

so haben sie vielleicht alle 3 dieselbe Tendenz, ein Organ, z. B. die Füße, in derselben Richtung umzugestalten; bei c erfolgt diese Veränderung am langsamsten, bei e rascher und bei g am schnellsten. Aus der Betrachtung der Füße würde man dann zunächst geneigt sein, die Reihe a—c—e—g zu entwerfen. Vergleicht man jedoch andere Organe, so würde man vielleicht finden, daß c in der Ausbildung der Zähne spezialisierter ist als g und daß dasselbe für e bezüglich eines anderen Organes gilt. Aus solchen „Spezialisationskreuzungen" läßt sich dann erschließen, daß c, e und g zu verschiedenen parallelen Aesten

gehören, welche von einer Stammform entspringen.

Einer der am besten bekannten Stammbäume ist derjenige des Pferdes, da Füße, Beinknochen, Schädel und Zähne sich ungezwungen zur Konstruktion derselben Reihe verwerten lassen. Die einzige Schwierigkeit besteht darin, daß in der alten und in der neuen Welt parallele Formen gefunden werden, welche verschiedene Gattungsnamen erhalten haben. Trotzdem ist kein diphyletischer Ursprung anzunehmen, sondern die Entwickelung hat sich in Amerika vollzogen und von dort sind die Tiere nach Asien und Europa eingewandert. Der Stammbaum ist dann etwa so aufzufassen:

	Alte Welt		Neue Welt
Diluvium	Equus	←	Equus
			Pliohippus
Pliozän	Hipparion	←	Protohippus
			Merychippus
Miozän	Anchitherium	←	Anchitherium
			Mesohippus
Oligozän	Paläotherium		Epihippus
Eozän	Pachynolophus	←	Orohippus
	Hyracotherium	←	Eohippus

Eine Uebersicht der Entwickelung des Fußes vom fuchsgroßen Eohippus (= Hyracotherium) mit vorn 4, hinten 3 Zehen an bis zum einzehigen Pferd der Jetztzeit gibt Figur 35. Eohippus wird von einer fünfzehigen Stammform (Phenacodus) aus der Ordnung der Condylarthra abgeleitet. In demselben Maße wie die Arten größer wurden, bekamen sie kräftigere Zähne, indem die Krone außerordentlich in die Länge wuchs. Figur 36a zeigt den kleinen Backzahn des etwa schafgroßen Anchitheriums; in b ist derselbe Zahn eines Hippotheriums, welcher etwa dem eselgroßen Protohippus entsprach, wiedergegeben und in c der sehr lange prismatische Zahn des rezenten Pferdes.

VIII. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, einige allgemeine Gesetze über die Entwickelung der Lebewesen aus dem fossilen Material abzuleiten. Ich erwähne hier 2 derselben. Gaudry und nach ihm Depéret glauben ein Gesetz der phyletischen Größenzunahme aufstellen zu können; in der Tat sind die primitiven Stammformen in der Regel klein, während die Endformen einer Reihe (Mammut, Dinornis, Diplodocus) häufig Riesen sind. Dieselbe Erscheinung läßt sich auch für viele rezente Gruppen nachweisen, und es ist leicht zu verstehen, daß im Kampf ums Dasein die stärkeren überleben und diese in vielen Fällen auch die größten sein werden. Es gibt jedoch auch manche Ausnahmen, so daß man nicht von einem Gesetz, sondern höchstens von einer Regel sprechen darf. Z. B. sind die End formen der Ammoniten zum Teil recht klein. Ein zweites Gesetz hat Dollo aufgestellt und als Irreversibilitätsgesetz bezeichnet. Die phyletische Entwickelung soll nie zu demselben Organ zurückkehren, welches früher schon einmal vorhanden war. Ein Organ, welches einmal verschwunden ist, kehrt nie wieder. Es kommt zwar häufig vor, daß ein Geschöpf wieder dieselben Lebensbedingungen annimmt, unter denen seine Vorfahren gelebt haben (z. B. Küsten-

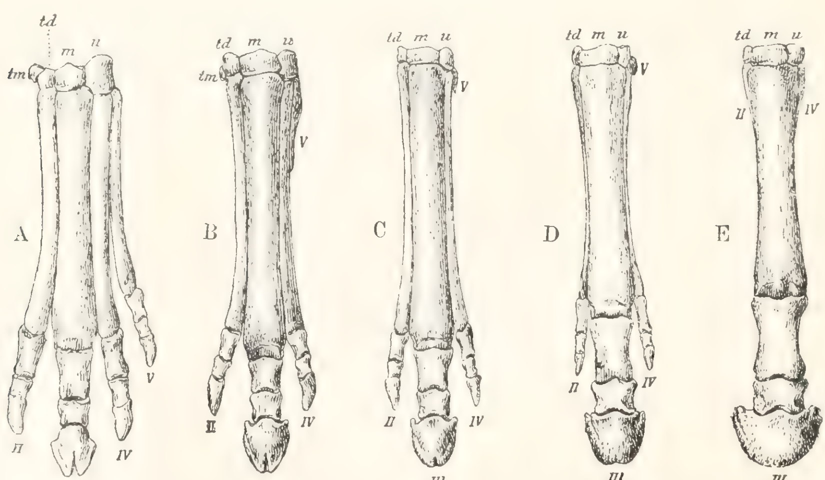


Fig. 35. Vorderfuß von Hyracotherium (A), Mesohippus (B), Anchitherium (C), Hipparion (D), Equus (E). Aus Boas, Zoologie, 1911, S. 91.

bewohner wandern aufs hohe Meer hinaus, kehren aber in ihren späteren Nachkommen wieder zur Küste zurück), aber die Anpassungen, welche es dann erwirbt, sind morphologisch anders als die früher vorhandenen, wenn sie auch physiologisch dasselbe leisten. Dies Gesetz ist an sich so selbstverständlich, daß es kaum einer längeren Begründung bedarf, denn mit der phyletischen Entwickelung ändert sich die Gesamtkonstitution. Diese kann daher nicht genau so reagieren, wie diejenige der Vorfahren. Ich möchte auch hier lieber von einer Regel als von einem Gesetz sprechen, denn es ist nicht einzusehen, warum nicht einfache Bildungen eventuell zum zweitenmal in gleicher morphologischer Ausbildung auftreten können. Hat z. B. ein Säugetier seine Haare im Hörkanaleingang verloren, so wüßte ich nicht, warum sie nicht später unter Umständen, z. B. bei stärkerer Insektenplage, wieder als Neuanpassung in derselben Anordnung erscheinen können. Nur von komplizierten Organen wird man eine solche Wiederkehr nicht erwarten, und bis jetzt hat man bei derartigen Betrachtungen nur auf solche geachtet.

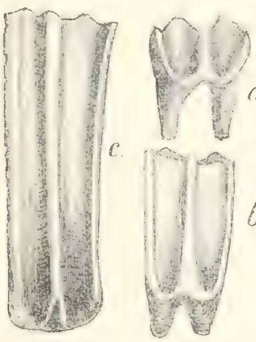


Fig. 36. Zähne von Anchitherium (a), Hippotherium (b) und Pferd (c). Aus Weber, Säugetiere, Fig. 136.

4. Beweise aus der vergleichenden Anatomie. I. Analogie und Homologie. Die Anatomie zerlegt die Tiere und Pflanzen in ihre einzelnen Organe, um ihre Beschaffenheit und ihren Zusammenhang zu erkennen. Sie wird zur vergleichenden Anatomie, wenn die Organe verschiedener Arten untereinander verglichen werden, um ihre Aehnlichkeiten bezw. ihre Unterschiede festzustellen. Bei diesen Vergleichungen kann sich die Beobachtung entweder an die morphologischen Verhältnisse halten, wie sie in der Gestalt der Organe, ihrer Lagerung im Körper und in der Anordnung der Bestandteile des Organs zum Ausdruck kommen, oder an die physiologischen Verhältnisse, d. h. an die Leistungen (Funktionen der Organe). Dabei zeigt sich immer wieder die Erscheinung, daß Tiere von ganz verschiedener Bauart dieselben Leistungen vollbringen können. Die Fähigkeit, sich in die Luft zu erheben und zu flattern oder zu fliegen, ist z. B. im Tierreich weit verbreitet. Es gibt Insekten, Fische, Frösche, Eidechsen, Vögel und Säuger, welche sich kürzere oder längere Zeit in der Luft zu halten vermögen. Dabei sind die als Flügel oder als Fallschirme dienenden Organe von ganz verschiedener Beschaffenheit. Eine solche Aehnlichkeit in den Leistungen, welche verbunden ist mit fundamentaler Verschiedenheit im Bau, wird als Analogie bezeichnet und beruht stets auf Anpassung an dasselbe Bedürfnis. Die Flügel eines Insekts, der breite, zwischen den Rippen sich ausspannende Fallschirm eines Draco volans (Eidechse) und die Flügel eines Vogels und einer Fledermaus sind analoge Organe. Es ist klar, daß die Analogien sich nicht für die Deszendenzlehre verwenden lassen, da man bei den entsprechenden Organen blutsverwandter Arten eine vollständige Uebereinstimmung im Bau erwarten muß. Analoge Organe werden wohl auch als konvergent bezeichnet, weil sie gleichsam in ihren Leistungen auf das gleiche Ziel gerichtet sind. Man verbindet in der Regel mit dem Wort Konvergenz die Vorstellung, daß es sich um eine Analogie passiver Anpassungen handelt, d. h. solcher, welche nur durch ihre Gegenwart, nicht durch ihre Aktivität, der Art nützlich sind. Die weiße Farbe vieler Alpen- und Polartiere, die gelbe Farbe der Wüstenbewohner aus den verschiedensten Klassen und Ordnungen sind Beispiele für Konvergenz. Doch werden die Ausdrücke Analogie und Konvergenz in der biologischen Literatur nicht immer scharf gesondert, sondern häufig synonym verwandt.

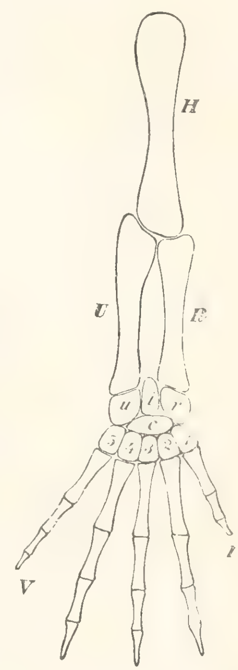


Fig. 37. Schema der Extremität eines Landwirbeltiers. Aus Boas, Zoologie, S. 411, Fig. 391.

Im Gegensatz zur Analogie steht die Homologie, d. h. die morphologische Aehnlichkeit, wie sie in der im Prinzip gleichen Zusammensetzung und Anordnung der Organteile zum Ausdruck kommt. Die Beine und Arme aller Landwirbeltiere sind einander homolog, weil sie stets nach demselben Plan gebaut sind (Fig 37). Der Oberarm bezw. Oberschenkel besteht aus einem Knochen,

darauf folgt der Unterarm bezw. Unterschenkel mit 2 Knochen, dann die Hand- oder Fußwurzel mit 2 Reihen kleiner Knochen, welche um ein zentrales Stück sich anordnen und endlich die 5 Finger oder Zehen. Da nun aber die Gliedmaßen der Landwirbeltiere in der verschiedensten Weise gebraucht werden, zum Laufen, Klettern, Graben, Schwimmen oder Fliegen, so können sie von Familie zu Familie im einzelnen sehr große Unterschiede aufweisen. Einzelne Knochen können sehr lang werden, während andere sich bedeutend verkürzen oder schließlich ganz in Wegfall kommen. Sie können miteinander verwachsen oder sekundär in mehrere Stücke zerfallen. Trotz

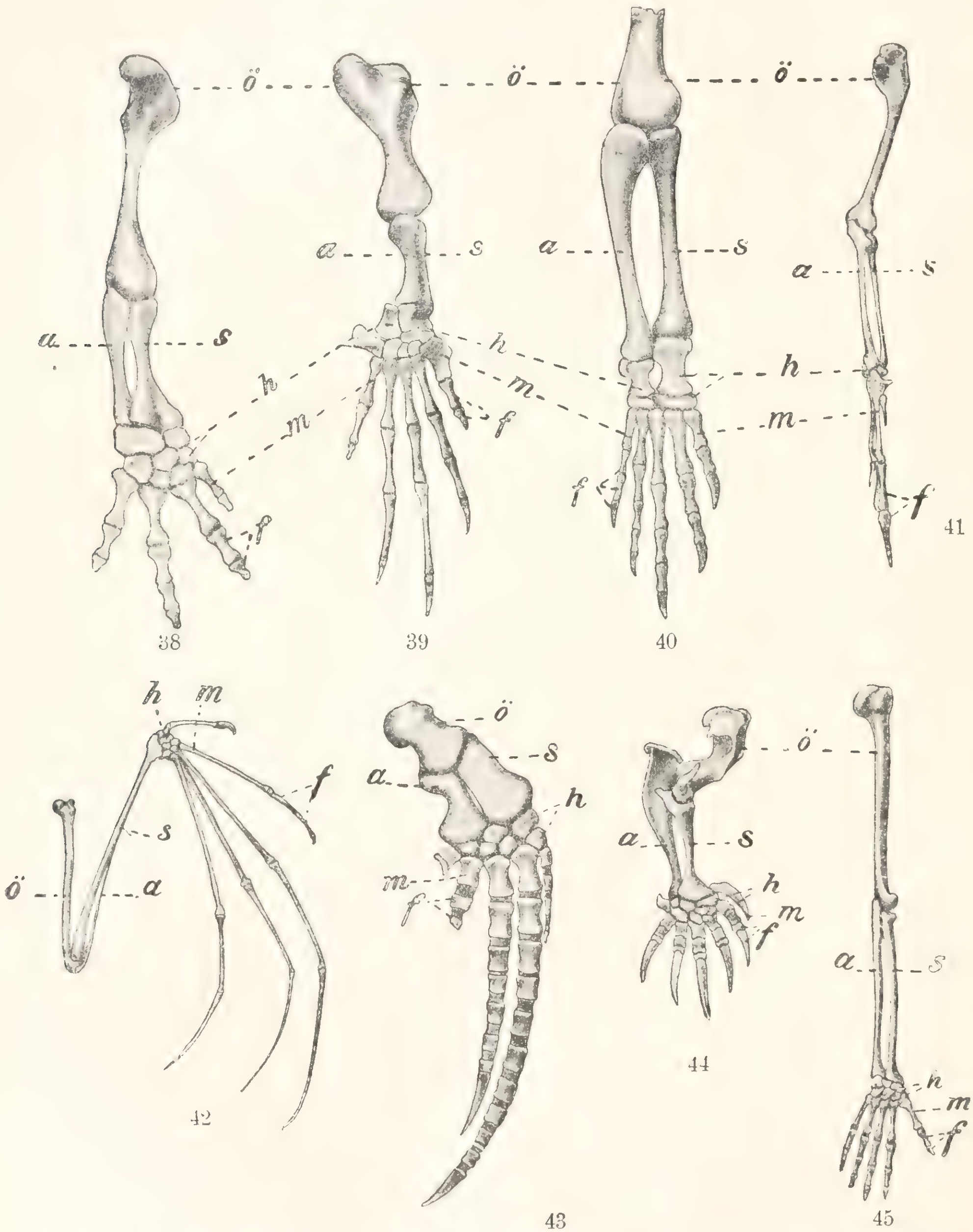


Fig. 38 bis 45. Vordergliedmaßen von: 38 Landsalamander, 39 Meeresschildkröte, 40 Krokodil, 41 Vogel, 42 Fledermaus, 43 Wal, 44 Maulwurf, 45 Mensch. ö Oberarm, a Elle, s Speiche, h Handwurzel, m Mittelhand, f Finger. Aus Leche (S. 128).

aller dieser Verschiedenheiten in Bau und Funktion läßt sich aber doch der gemeinsame Grundplan stets unschwer erkennen (Fig. 38 bis 45). Für solche Homologien gibt es nur eine natürliche Erklärung, die Abstammungslehre: wenn Organe, welche so verschiedenen Zwecken dienen, wie z. B. der Flügel der Fledermaus (Fig. 42), der Grabarm des Maulwurfs (Fig. 44) und der Arm des Menschen (Fig. 45), trotzdem eine solche Uebereinstimmung in der Anordnung der Teile erkennen lassen, so müssen alle diese Arten miteinander blutsverwandt sein und ihre Aehnlichkeit beruht auf der Abstammung von einem gemeinsamen Urahn. An den homologen Organen lassen sich eine Reihe all-

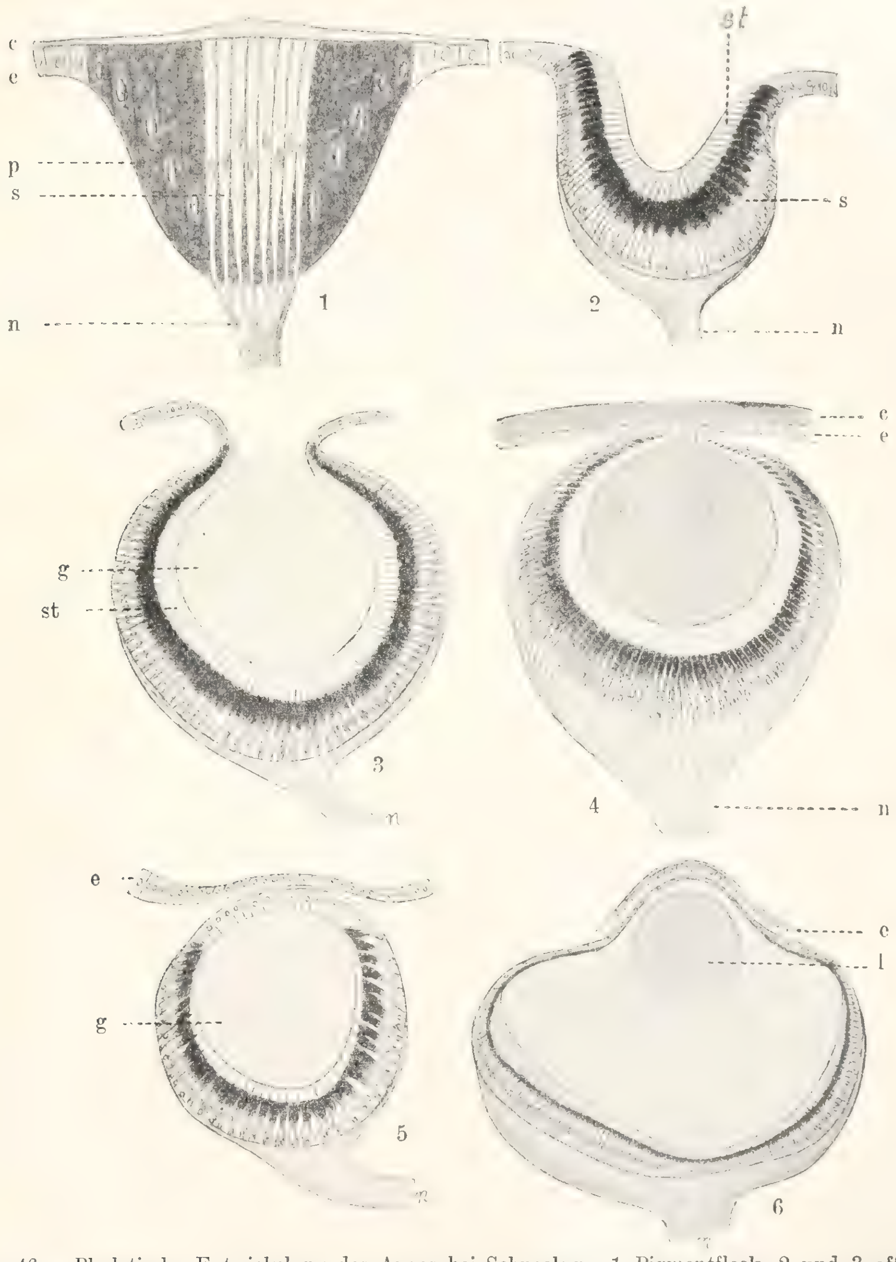


Fig. 46. Phyletische Entwickelung des Auges bei Schnecken. 1 Pigmentfleck, 2 und 3 offenes Becherauge, 4 dasselbe fast geschlossen. 5 geschlossene Augenblase ohne, 6 mit Linse (l). c Cuticula, e Epidermis, s Sinneszellen, p Pigment, g Gallerte des Glaskörpers, n Nerv, st Sehstäbchen. Aus Boas, Zoologie S. 30.

gemeiner Prinzipien feststellen, welche im folgenden kurz besprochen werden sollen.

II. Differenzierung. Ein Organ kann nur dann zum Ausgangspunkt mannigfacher Veränderungen werden, wenn es primitiv gebaut ist d. h. wenn alle seine Teile noch einen indifferenten Charakter haben und noch nicht für spezielle Leistungen zugeschnitten sind, sondern nach den verschiedensten Richtungen veränderungsfähig sind. Die primitive, indifferente Bauart ist äußerlich an der Gleichartigkeit der Organelemente zu erkennen. Es fehlen noch große Gegensätze zwischen ihnen. Wir dürfen annehmen, daß die Stammform der Landwirbeltiere Gliedmaßen besaß, welche ungefähr der Figur 37 entsprachen. Eine solche Extremität kann in sehr verschiedenartiger Weise gebraucht werden, zum einfachen Laufen, aber auch zum Festhalten der Nahrungsmittel mittels der Hand, oder zum Schwimmen und Graben. Jede diese Verrichtungen wird freilich etwas unbeholfen vollzogen werden, denn die Vielseitigkeit der Verwendung ist erkauft durch geringe Leistungsfähigkeit in jedem einzelnen Gebrauchsfall. Die phyletische Entwickelung führt nun ganz allgemein zur Differenzierung, zur Verschiedenartigkeit der einzelnen Teile des Organs: indem gewisse Knochen der Extremität besonders groß werden und sich mit starken Muskeln verbinden, können bestimmte Leistungen viel besser ausgeübt werden; Hand in Hand damit geht aber ein Zurücktreten der übrigen Leistungen. Das Organ wird spezialisierter, einseitiger, indem gewisse Teile stärker ausgebildet und andere dafür kleiner werden. An dem Grabarm des Maulwurfs (Fig. 44) sind die Ober- und Unterarmknochen kurz und dick und mit riesigen Leisten für die Anheftung der Muskeln versehen. Die Hand ist zu einer breiten Schaufel umgestaltet. Es ist klar, daß das Tier mit dieser Vorderextremität nicht schnell laufen oder klettern kann. Beim Arm der Fledermaus (Fig. 42) ist nur der Daumen kurz geblieben und dient mit seiner Kralle zum Aufhängen des Körpers. Die übrigen 4 Finger sind enorm verlängert, um die Flughaut zwischen sich zu fassen. Die Differenzierung führt also zur Spezialisation, zu einseitig erhöhter Leistungsfähigkeit, indem gewisse Teile komplizierter, andere häufig reduziert werden. Die in Figur 35 abgebildeten Pferdefüße zeigen sehr deutlich das allmähliche Verschwinden der Zehen II und IV, während gleichzeitig Zehe III an Größe und Stärke zunimmt. Die Reihe der Paludina neumayri (Fig. 34) ist ein Beispiel dafür, daß eine Zunahme der Komplikation, in diesem Falle der Schalenoberfläche, eintreten kann, ohne irgendwelche Reduktionserscheinungen. Die Zähne der Wirbeltiere sind ursprünglich kleine kegelförmige Gebilde, welche überall in der Mundhöhle gleichartig aussehen; so bei vielen Fischen, Amphibien, Eidechsen und den Delphinen. Auf höherer Stufe nimmt die Zahl der Zähne ab und die vorhandenen werden größer und unter sich ungleich, wodurch sie verschiedenen Aufgaben besser gerecht werden können. Die Figuren 29 bis 31 zeigen, wie die Backzähne der Elefanten sich durch Ausbildung hoher Leisten an das Zermahlen von Pflanzenteilen immer besser anpaßten, während aus Figur 32 die zunehmende Vergrößerung der Schneidezähne und ihre Umwandlung in Stoßzähne zum Angriff und zum Entwurzeln von Bäumen ersichtlich ist. Das Ansteigen der Organisation von unten nach oben, wie wir es an der Hand der Paläontologie kennen gelernt haben, beruht also entweder nur auf Komplikation der Organteile oder gleichzeitig auf Spezialisation, wobei in der Regel gewisse Elemente sich auf Kosten der anderen vervollkommnen, so daß Rückschritt und Fortschritt nebeneinander herlaufen. Als ein Beispiel der Komplikationsreihe lasse ich hier die Augen der Schnecken folgen (Fig. 46), welche uns bei verschiedenen Arten auf sehr verschiedener Ausbildungshöhe entgegentreten. An dem einfachen Pigmentfleck (1) reiht sich der offene Augenbecher (2), welcher sich allmählich schließt (3, 4, 5) und dadurch zur Augenblase wird, in der endlich noch eine Linse auftreten kann (6). Da alle diese Stadien bei verwandten Formen beobachtet werden, darf man annehmen, daß die höheren Stufen aus den niederen hervorgegangen sind.

III. Funktionserweiterung. Wenn ein Organ während seiner phyletischen Differenzierung sich zu hoher Leistungsfähigkeit und Komplikation entwickelt, so übernimmt es nicht selten dabei neue Aufgaben. Dieses Prinzip der Funktionserweiterung ist sehr wichtig, da es die Basis ist, auf der sich verstehen läßt, daß Organe häufig ihre Funktionen im Laufe der Zeit vollständig wechseln, indem die ursprüngliche Nebenfunktion später zur Hauptfunktion wird. Als Beispiel von Funktionserweiterung sei hier auf folgende Tatsache hingewiesen. Wenn man eine gewöhnliche Teichmuschel untersucht (Fig. 47), so fallen in der Mantelhöhle neben dem Fuß (fu) jederseits zwei große rotbraune Lappen auf, welche von vielen Spalten durchsetzt und von Flimmerepithel überzogen werden. Es sind die Kiemen, welche ursprünglich zur Atmung dienen (K). Sie erfüllen aber auch gleichzeitig wichtige Nebenfunktionen, indem sie mit dem Atemwasser die Nahrung herbeischwemmen und zur Mundöffnung hinleiten und außerdem bei weiblichen Tieren die Eier in sich aufspeichern und so als Brutraum dienen. Für letztere Zwecke sind

sie besonders geeignet, da sie beständig von frischem Wasser durchspült werden. Sehr häufig übernehmen die Extremitäten der Tiere irgendwelche Nebenaufgaben; bei den

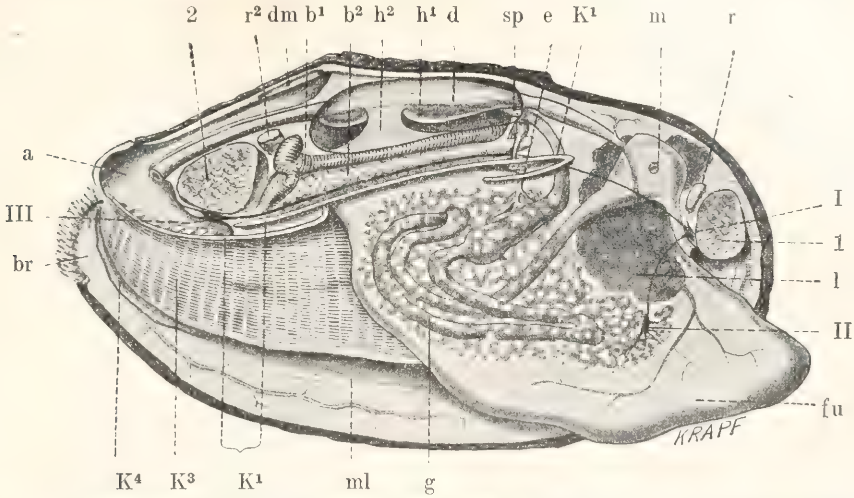


Fig. 47. Teichmuschel nach Entfernung von Mantel und Kiemen der rechten Seite. 1, 2 Schließmuskeln, I, II, III Ganglien, d Darm, h Herz, b Niere, m Lebermündung, g Geschlechtsdrüse, fu Fuß, K Kieme, ml Mantel. Aus Hertwig, Zoologie, S. 346, Fig. 315.

Wasserflöhen (Daphnia) und Cyclopskrebsen sind die großen Fühler nicht nur Sinnesorgane, sondern dienen hauptsächlich der Bewegung. Beim Flußkrebs werden die ersten Abdominalfüße und beim Hai gewisse Fortsätze der Bauchflossen als Kopulationsapparate benutzt. Beim fliegenden Fisch entwickelt sich die Brustflosse zum Fallschirm. Beim Vogel wird der Schnabel nicht bloß zum Fressen gebraucht, sondern dient als Hand zu den verschiedenartigsten Verrichtungen (Nestbau, Einölen des Gefieders, Angriff und Verteidigung). Die Ohrmuscheln der Säuger dienen ursprünglich bloß zur Schalleitung, bei Rindern, Antilopen und anderen Arten aber sind sie zu einem wirksamen Fliegenwedel geworden, welcher die lästigen Insekten von den Augen verscheucht. Die Balanceorgane (Statocysten) der Wasserwirbeltiere übernehmen beim Uebergang zum Landleben die Gehörfunktion. Daß die Funktionserweiterung leicht zu einem

IV. Funktionswechsel führen kann, liegt auf der Hand. Beim Pinguin (Fig. 48). sind aus den Flügeln kleine mit schuppenartigen Federn bedeckte, im Schultergelenk bewegliche Flossen geworden, welche nur unter Wasser gebraucht werden. Bei einem merkwürdigen Fisch (dem Schiffshalter, Echeneis) hat sich die erste Rückenflosse in ein Saugorgan umgewandelt und beim Sägerochen (Pristis) ist aus der ursprünglich zum Zerschneiden des Wassers dienenden Schnauze eine lange Säge geworden, die jetzt zum Aufwühlen des Sandes Verwendung findet, aber vielleicht bei den direkten Vorfahren eine Angriffswaffe darstellte. Die erste Kiemenspalte der Fische verwandelt sich bei den Landwirbeltieren in den Gehörgang und aus den hintersten



Fig. 48. Pinguin, Aptenodytes patagonica. Aus Hertwig, Zoologie, S. 592, Fig. 556.

Schlundtaschen, welche bei Knochenfischen die Schwimmblase aus sich hervorgehen lassen, werden beim Uebergang zum Landleben die Lungen.

V. Progressive Veränderungen bei intensivem Gebrauch lassen sich vielfach

während des individuellen Lebens konstatieren. Es ist eine alte Erfahrung, daß Gebrauch ein Organ vergrößert und dadurch stärkt in seinen Leistungen, während umgekehrt ein Organ durch Nichtgebrauch verkümmert. Diese Erfahrung bezieht sich namentlich auf Muskeln und auf Drüsen. Der Lamarckismus verallgemeinert diesen Satz und sieht viele Veränderungen, welche im Laufe der Phylogenie einer Tiergruppe sich vollzogen haben, als Gebrauchswirkungen an. An den Stellen, wo die Muskeln sich mit den Knochen verbinden, entstehen vielfach Höcker oder Leisten, und es liegt nahe, sie zurückzuführen auf den Zug, welchen die Muskeln bei ihrer Kontraktion auf den Knochen ausübten: so der hohe Kamm auf dem Brustbein der Vögel, an den sich die großen Flugmuskeln ansetzen (Fig. 49 crs) und die ähnliche Bildung in der Mitte des

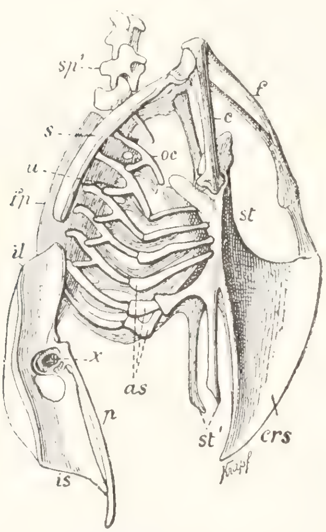


Fig. 49. Brustkorb und Becken eines Vogels. st Brustbein, crs Kamm desselben, s Schulterblatt, f Gabelbein, c Coracoid, u Processus uncinatus der Rippe, il Darmbein, is Sitzbein, p Schambein. Aus Hertwig, Zoologie, S. 581, Fig. 547.

Schädels beim Gorilla, welche den Schläfenmuskeln zum Ansatz dient. Der Rüsselknochen an der Schnauze der Schweine und des Maulwurfs kann als eine Reizwirkung des Wühlens in der Erde angesehen werden. Die Backentaschen der Hamster kann man sich entstanden denken durch die Gewöhnung, die Nahrung zunächst rasch in der Mundhöhle aufzuspeichern, um sie dann erst später im sicheren Schlupfwinkel zu verzehren. Die Schwielen der Kamele, die Krallen, Nägel und Hufe der Säuger erklären sich in ähnlicher Weise durch Druckwirkung auf die Haut, welche eine Verdickung der Hornschicht zur Folge hat. Welche Gründe für und welche gegen diese Auffassung sprechen, soll im letzten theoretischen Abschnitt auseinandergesetzt werden; es leuchtet aber sofort ein, daß der Lamarckismus eine Erblichkeit der Gebrauchswirkungen annehmen muß, um die allmähliche Steigerung im Laufe der Generationen verständlich zu machen. Es darf nicht verschwiegen werden, daß eine solche progressive phyletische Entwickelung auch bei passiven Eigenschaften häufig beobachtet wird, bei denen also von einer Reizung durch Gebrauch oder Uebung nicht die Rede sein kann. Wir lernten oben (Fig. 7) die Nonne kennen, bei denen häufig melanistische Exemplare mit starker Pigmentzunahme vorkommen, ohne daß eine Gebrauchswirkung angenommen werden kann.

VI. Rudimentäre Organe. Wenn bestimmte Teile des Körpers sich vergrößern, so beanspruchen sie mehr Nahrung, und wir werden erwarten dürfen, daß dann andere Organe in ihrer nächsten Nähe weniger Nahrung erhalten und infolgedessen verkümmern und schließlich ganz verschwinden. Für diese rein theoretische Erwägung spricht die Tatsache, daß sehr oft progressive und regressive Elemente nebeneinander, gleichsam im Bereiche desselben Blutstroms angetroffen werden. Man denke z. B. an die Entwickelung des Pferdefußes, bei der die Mittelzehe sich in dem Maße vergrößert, als die beiden seitlichen Zehen verkümmern (Fig. 35). Solche in Rückbildung begriffene Organe finden sich bei Tieren sehr häufig; namentlich unter den höher organisierten Metazoen gibt es wohl keine Art, bei welcher nicht einige derselben nachzuweisen sind. Bei den einfacher gebauten Pflanzen, bei Protozoen und Coelenteraten sind sie seltener. Hat die Rückbildung einen solchen Grad erreicht, daß man dem Organ keinen Nutzen mehr für die Erhaltung des individuellen Lebens oder der Art zuschreiben kann, so spricht man von rudimentären Organen. Ob ein Gebilde schon als rudimentär bezeichnet werden muß, oder nur als hochgradig rückgebildet, läßt sich allein durch das Experiment feststellen, indem man prüft, ob das betreffende Organ noch irgendwie funktioniert und ob seine Entfernung irgendwelche schädliche Folgen hat. Auf Neuseeland lebt eine merkwürdige, sehr primitiv gebaute Eidechse, die Hatteria punctata, welche auf dem Scheitel einen etwas helleren Fleck und darunter ein rudimentäres Scheitelauge aufweist. Bei einigen anderen Eidechsen (Fig. 50) und bei Rundmäulern wird dasselbe ebenfalls beobachtet und ist sicher ursprünglich bei allen niederen Wirbeltieren vorhanden gewesen, wie aus der weiten Verbreitung eines kleinen Lochs in der Schädeldecke hervorgeht. Ein

Schnitt durch ein solches Auge (Fig. 51) zeigt, daß es noch von einem aus dem Zwischenhirn entspringenden Nerven versorgt wird. Trotzdem scheint es schon völlig funktionslos zu sein, wenigstens werden Gegen-



Fig. 50. Kopf einer Varan-Eidechse von oben. Unter dem hellen Fleck liegt das rudimentäre Scheitelauge. Aus Leche (S. 205, Fig. 248).

stände bei Annäherung nicht beachtet. Der etwa fingerlange „Wurmfortsatz" (Appendix vermiformis) am Blinddarm des Menschen, welcher so häufig die Blinddarmentzündung hervorruft und dann durch Operation entfernt werden muß, ist ein gutes Beispiel dafür, daß der Verlust eines rudimentären Organs keine nachteiligen Folgen hat. Trotzdem ist es in vielen Fällen unmöglich, mit Sicherheit anzugeben, ob ein rückgebildetes Organ schon funktionslos geworden ist oder noch einen, wenn auch nur

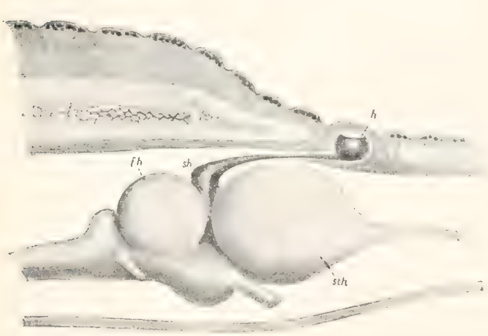


Fig. 51. Längsschnitt durch Gehirn und Scheitelauge (h) einer Eidechse, sth Großhirn, sh Zwischenhirn, fh Mittelhirn. Aus Leche (S. 206, Fig. 249).

geringen Nutzen gewährt. Man kann dem Menschen auch die Gallenblase, die Milz, ein Stück des Darmes oder eine Hand wegschneiden, ohne daß das Leben direkt gefährdet wird, und trotzdem wird niemand diese Teile als rudimentär bezeichnen. Auch kennen wir manche Organe, welche durch ihre geringe Größe den Eindruck von Rudimenten machen, und welche trotzdem äußerst wichtig sind, indem sie Stoffe an das Blut abgeben, welche für das Wachstum und die Erhaltung der Gesundheit von größter Bedeutung sind; so z. B. die Schilddrüse, die Thymus und die Nebenniere des Menschen. Für die Abstammungslehre aber ist diese Frage, ob noch eine Funktion nachweisbar ist oder nicht, gleichgültig. Für sie kommt es nur darauf an, daß sich durch vergleichende anatomische Untersuchungen die allmähliche Rückbildung und das schließliche Verschwinden eines Organs innerhalb einer Gruppe nachweisen läßt, und dieser Nachweis ist sehr oft zu erbringen. Dann muß vor dem Verschwinden schließlich auch das Stadium der Nutzlosigkeit eintreten. Bekannte Beispiele von hochgradig rückgebildeten Organen sind folgende: Bei den Bartenwalen (Fig. 52) liegen 2 oder 3 kleine Knochen in der dicken Speckschicht unter der Haut in derjenigen Region, wo man die Hinterbeine erwarten sollte. Daß von ihnen irgendein Nutzen ausgeht, ist höchst unwahrscheinlich, denn eine „innere Sekretion" ist ausgeschlossen. Bei denselben Tieren ist die Haut nackt, haarlos, nur längs der Oberlippe kommen noch Haarrudimente vor. Aehnliche Rückbildungen von Extremitäten finden sich im Tierreich sehr oft. Bei dem oben erwähnten Kiwi sind die Flügel so klein, daß sie äußerlich gar nicht ins Auge fallen und bei den verwandten neuseeländischen Riesenvögeln (Dinornis) fehlten sie vollständig. Bei den Riesenschlangen sind die Hinterbeine noch als kleine „Afterklauen" zu erkennen, deren Extremitätennatur durch die in sie eintretenden Knochen bewiesen wird. Bei den übrigen Schlangen fehlen die Hinterbeine vollständig und ebenso der zugehörige Beckengürtel. Unter den Eidechsen gibt es verschiedene Gattungen mit Arten, welche die allmähliche Rückbildung der Beine bis zum vollständigen Schwund sehr schön erkennen lassen, so bei Chalcides, Chirotes und anderen. Sinnesorgane bilden sich sehr häufig zurück, wenn sie mit Aenderung der Lebensweise außer Funktion gesetzt werden. So besitzen der Maulwurf, der Olm (Proteus), die Blindwühler (Coecilier), die Cyclostomen rudimentäre Augen unter der Haut. Zuweilen erfolgt die Rückbildung nur in einem Geschlecht infolge differenter Lebensweise. Wir lernten schon früher (Fig. 12) die Weibchen der Frostspanner kennen, mit

Stummelflügeln oder ganz ohne solche, deren Männchen immer mit normalen Flügeln versehen sind; ferner auch die Zwergmännchen der Rädertiere (Fig. 13), welche keinen Darm und daher auch keine Mundöffnung und keinen After besitzen. Sie sind nicht imstande Nahrung aufzunehmen, sondern leben nur 1 bis 2 Tage von dem Rest des Eidotters. Kehlkopfmuskeln, Gehirn usw.) vorhanden sind. Die bekanntesten sind das Steißbein (die letzten Schwanzwirbel), die Ohrmuskeln, die halbmondsförmige Falte im inneren Augenwinkel, die Gaumenleisten, der Weisheitszahn (hinterster Backzahn, welcher häufig gar nicht nach außen durchbricht) und der Wurmfortsatz des Blinddarms.

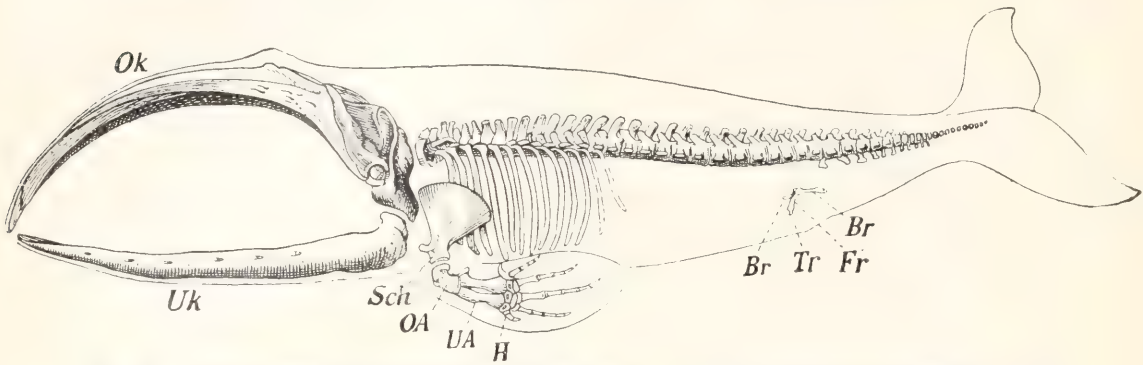


Fig. 52. Skelett eines Grönlandwals mit Körperumriß. Ok, Uk Ober- und Unterkiefer, Sch Schulterblatt, OA Oberarm, UA Unterarm, H Hand, Br Beckenrudiment, Fr Oberschenkel-, Tr Unterschenkelrudiment. Aus Weismann, Deszendenztheorie II, S. 263, Fig. 130.

Der Penis ist bei weiblichen Krebsen als ein winziger funktionsloser Anhang vorhanden, ähnlich der rudimentären Milchdrüse bei Säugern. Einseitige Rudimentation eines paarigen Organes tritt zuweilen ein, wenn der Raum in der Leibeshöhle beschränkt ist. So ist bei Schlangen die linke Lunge winzig oder fehlt ganz infolge des schmalen langgestreckten Körpers. Bei Vögeln ist das rechte Ovar verkümmert, weil die Lungensäcke allen verfügbaren Raum beanspruchen. Eine Rückbildung von geistigen Eigenschaften, von Instinkten ist keine seltene Erscheinung: manche Hühnerrassen haben den Trieb zu brüten fast völlig eingebüßt; bei Schweinen, Katzen und Mäusen kommen Individuen vor, welche ihre Jungen fressen statt sie zu säugen, und bei den Arbeiterinnen der Ameise Polyergus rufescens ist sogar der Trieb zur Nahrungssuche verloren gegangen, weil sie sich durch Sklaven (Formica fusca) füttern lassen. Die rudimentären Organe sind von großer theoretischer Bedeutung, weil sie beweisen, daß ein Organismus nicht in jeder Hinsicht zweckmäßig gebaut ist, sondern überflüssige Bestandteile besitzt. Sie entsprechen den Ruinen der Menschen, aus denen der Historiker Schlüsse über vergangene Zeiten ziehen kann. Der Mensch selbst nimmt auch hinsichtlich dieser Organe keine Ausnahmestellung ein. Wiedersheim kommt in seinem interessanten Buch: „Der Bau des Menschen als Zeugnis für seine Vergangenheit" zu dem Ergebnis, daß bei ihm über 90 in Rückbildung begriffene und nur etwa 15 progressive Organe (Handmuskeln,

5. Beweise aus der Embryologie.

I. Allgemeines. Während der individuellen Entwickelung vom Ei bis zum fertigen geschlechtsreifen Zustand macht jedes Geschöpf eine Reihe von Veränderungen durch, welche für jede Art durchaus gesetzmäßig sind. Solange sich diese Prozesse in der Ei- oder Schalenhülle oder auch bei lebendig gebärenden Tieren im mütterlichen Körper abspielen, werden sie als Ontogenie oder Keimesgeschichte zusammengefaßt. Demgegenüber bezeichnet man als Phylogenie oder Stammesgeschichte alle jene Veränderungen, durch welche sich im Laufe der Zeit eine Art in eine Kette von anderen umgewandelt hat. Die Ontogenie des Frosches z. B. behandelt die Furchung des einzelnen Eies, seine Umbildung zur Kaulquappe und später zum fertigen Tier; die Phylogenie schildert die Entstehung der Frösche aus salamanderartigen Vorfahren, und diejenige dieser aus Fischen. Die Phylogenie ist eine theoretische spekulative Wissenschaft, da ja die Stammesgeschichte der direkten Beobachtung nicht zugängig ist; die Ontogenie (Embryologie) ist eine exakt beschreibende Wissenschaft, da ihre Objekte einer genauen Untersuchung und auch der Einwirkung des Experimentes unterworfen werden können. Das Wort „Entwickelung" ist an sich nicht eindeutig, da man darunter ebensogut die Keimes-, wie die Stammesgeschichte verstehen kann. Schon im Jahre 1821 hat der Anatom und Embryolog Meckel beide Entwickelungsreihen in Beziehung zueinander gesetzt, indem er den Grundsatz auf-

stellte, daß das höhere Tier in seiner Entwickelung die unter ihm stehenden einfacher gebauten Formen der Tierreihe durchlaufe. Er sprach von einer „Gleichung zwischen der Entwickelung des Embryos und der Tierreihe“. Carl Ernst von Bär (1828) und nach ihm L. Agassiz suchten diesen Satz dahin einzuschränken, daß eine solche Aehnlichkeit mit niederen Formen nur innerhalb desselben Typus zu verzeichnen sei, z. B. innerhalb der Wirbeltiere oder innerhalb der Arthropoden. Mit dem Aufblühen des Darwinismus griff Fritz Müller in seiner berühmten Schrift „Für Darwin“ den Meckelschen Gedanken wieder auf und wies zu seiner Begründung auf die Larven der Krebse hin. Ganz besonders aber hat Ernst Haeckel die fundamentale Wichtigkeit der Ontogenie für das Verständnis und die Erforschung der Phylogenie erkannt und ihr Ausdruck gegeben in dem sogenannten „biogenetischen Grundgesetz“: „Die Ontogenie ist eine Rekapitulation der Phylogenie“ oder auch in ausführlicherer Form: „Die Formenreihe, welche der individuelle Organismus während seiner Entwickelung von der Eizelle bis zu seinem ausgebildeten Zustand durchläuft, ist eine kurze bedingte Wiederholung der langen Formenreihe, welche die tierischen Vorfahren desselben Organismus oder die Stammformen seiner Art von den ältesten Zeiten der sogenannten organischen Schöpfung an bis auf die Gegenwart durchlaufen haben.“ Er unterschied dabei zwei verschiedene Prozesse: 1. die palingenetischen, welche die Stammesgeschichte getreu wiederspiegeln, und 2. die cenogenetischen, bei denen dies nicht der Fall ist, sondern der Embryo oder die Larve Besonderheiten erworben hat, welche in der Stammesgeschichte keine Parallele aufweisen. Es ist klar, daß wenn jeder Embryo alle Stadien seiner zahllosen Vorfahren durchlaufen müßte, die Ontogenie enorm in die Länge gezogen würde. Die Cenogenese offenbart sich also einmal in dem Ausfall palingenetischer Stadien. Zweitens paßt sich der Embryo oder die Larve auch den besonderen Lebensbedingungen an, durch Bildung neuer Zustände oder eigener Organe (Larvenorgane). Drittens braucht die Reihenfolge, in welcher die embryonalen Anlagen auftreten, sich mit der phylogenetischen Reihenfolge nicht immer zu decken, da besonders wichtige und komplizierte Organe häufig besonders früh erscheinen. Untersucht man daher ein bestimmtes ontogenetisches Stadium, so darf man nicht erwarten, daß es irgend einem Vorfahren genau gleicht, sondern nur, daß es wesentliche Organisationszüge von ihm aufweist. Eine Kaulquappe (Fig. 10) sieht z. B. nicht genau aus wie ein Fisch, aber hat doch große Aehnlichkeit mit einem solchen: der Körper ist von links nach rechts zusammengedrückt und läuft hinten in einen großen Ruderschwanz aus; es fehlen paarige Extremitäten, das Atemwasser wird in die Mundhöhle aufgenommen und fließt dann durch Kiemenspalten, welche von einem Kiemendeckel überwölbt sind, nach außen, um dabei die Kiemen zu umspülen; das Herz besteht aus Kammer und Vorkammer und die Anordnung der Blutgefäße ist denen der Fische sehr ähnlich; die Wirbel sind bikonkav und so fort. Noch größer wird die Aehnlichkeit, wenn man die Kaulquappe mit einem perennibranchiaten Salamander, etwa dem Axolotl (Fig. 53) vergleicht. Als Ursache der Palingenese wird man mit Haeckel die Vererbung anzusehen haben, als Ursache der Cenogenese die wechselnden Reize der Umwelt, denen sich die Jugendstadien ebenso anpassen müssen als die ausgewachsenen Individuen, wenn sie nicht durch den Kampf ums Dasein ausgerottet werden sollen. Trotz vieler Angriffe ist der Grundgedanke des biogenetischen Gesetzes richtig und hat daher auch mit Recht der Embryologie der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts als Leitstern vorgeschwebt, ihre Ergebnisse über das Niveau einer einfachen Beschreibung emporgehoben und ihnen den Stempel historisch-kausaler Verknüpfung aufgedrückt. Der Ausdruck biogenetisches „Gesetz“ läßt sich freilich anfechten. Ein Naturgesetz ist stets eindeutig bestimmt: wenn die Ursache a in Kraft tritt, so erfolgt die Wirkung b. Jener Satz aber sagt aus, daß ein ontogenetisches Stadium entweder einen palingenetischen oder einen cenogene-

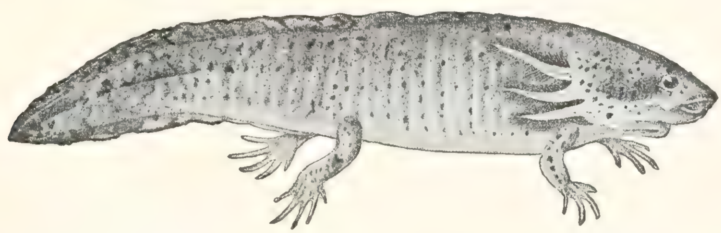


Fig. 53. Axolotl, Siredon pisciformis. Aus Hertwig, Zoologie Fig. 5, S. 29.

tischen Anstrich haben kann, und in Wirklichkeit besteht wohl jedes Stadium aus einer Mischung beider. Man spricht daher korrekter von einer biogenetischen „Regel". Es liegt auch auf der Hand, daß mit dieser historischen Betrachtungsweise das Programm der Embryologie nicht erschöpft ist, sondern daß sie die in jedem Stadium aktuellen Ursachen aufzudecken hat, welche Aufgabe die experimentelle Embryologie mit Erfolg in Angriff genommen hat (vgl. den Artikel Experimentelle Morphologie). Angriffe gegen die biogenetische Regel sind namentlich von O. Hertwig ausgegangen, kleben aber an Aeußerlichkeiten, ohne den Kern der Sache zu berühren. Er behauptet, die Eizellen der verschiedenen systematischen Gruppen enthielten schon alle Anlagen für das fertige Geschöpf, und das Ei eines Säugers sei daher von dem einer Muschel ebenso verschieden, wie die ausgewachsenen Tiere. Das ist selbstverständlich, hebt aber nicht die Tatsache auf, daß alle Eier in der Einzelligkeit eine fundamentale Uebereinstimmung bekunden mit den Protozoen, so daß wir mit Recht sagen können, das Ei rekapituliere das Protozoenstadium. Die verschiedenen Protozoen besitzen ebenfalls ganz verschiedene Anlagen, je nach ihrer systematischen Stellung. Trotzdem aber bleiben sie wegen ihrer dauernden Einzelligkeit Protozoen. Dieses charakteristische Merkmal tritt bei den Metazoen vorübergehend als Wirkung einer erblichen Anlage auf. Wenn nun Hertwig behauptet, daß „sich aus der äußerlichen Aehnlichkeit embryonaler Formen mit niederen Tierarten kein Schluß auf eine gemeinsame Abstammung beider ziehen läßt, wie es so vielfach geschieht", so bestreitet er damit die Wirkung der Vererbung, welche doch ein anerkanntes Naturgesetz ist, und entzieht damit der Embryologie ein kausales Moment von größter Tragweite.

II. Palingenetische Embryonalstadien. 1. Gleiche Larven oder Jugendformen als Ausdruck gemeinsamer Abstammung werden verschiedentlich beobachtet. So herrscht unter den ausgewachsenen niederen Krebsen eine erstaunliche Vielseitigkeit von Formen, aber trotzdem besitzen sie fast alle dieselbe charakteristische Naupliuslarve (Fig. 54) von platter schildförmiger Gestalt, mit einem Stirnauge und 3 Paar Gliedmaßen, von denen das erste ungespalten ist. Man darf daraus schließen, daß alle niederen Krebse eine gemeinsame Stammform hatten, welche durch ein solches Naupliusstadium hindurchging. Dagegen ist es ausgeschlossen, daß diese Stammform selbst ein Nauplius war, denn wir müssen die Krebse wegen ihrer Segmentierung und anderer Eigenschaften von annelidenartigen Vorfahren ableiten. Durch Parasitismus kann der Organismus der Krebse so hochgradig rückgebildet werden, daß die systematische Stellung an dem erwachsenen Zustand nicht erkannt werden kann. Niemand würde in dem ungegliederten sackförmigen Klumpen, welcher häufig an der Wurzel des Hinter-



Fig. 54. Nauplius- (A) und Cyprisstadium (B) von Sacculina carcini. 1 erste Antenne, 2 zweite Antenne, 3 Mandibel, oc Auge, ov Ovarialanlage, m Muskeln, f Füße. Aus Hertwig, Zoologie, Fig. 382.

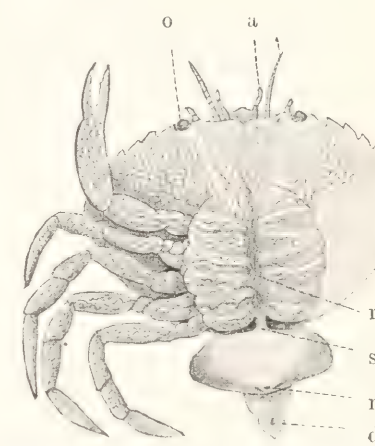


Fig. 55. Sacculina carcini an dem zurückgeschlagenen Hinterleib von Carcinus maenas. m Schalenöffnung, s Stiel, r Saugwurzeln des Parasiten, welche nur die Kiemen freilassen, a Antenne, o Auge, d After der Krabbe. Aus Hertwig, Zoologie, S. 404, Fig. 383.

leibes der Taschenkrebse (Fig. 55) sitzt und mit zahlreichen Saugfäden dessen ganzen Körper durchzieht, einen Krebs vermuten. Und doch macht eine derartige Sacculina eine Entwickelung durch, welche mit einem typischen Nauplius beginnt, um dann auf dem sogenannten Cyprisstadium an Ostracodenkrebse zu erinnern. Bei Ringelwürmern, Schnurwürmern, Strudelwürmern und Mollusken ist eine sehr charakteristische Larve mit 2 die Mundöffnung zwischen sich fassenden

Wimperschnüren weit verbreitet. Sie wird als Trochophoralarve (Fig. 56) bezeichnet und ist besonders interessant, weil die Rädertiere (Fig. 13) als Formen angesehen werden können, welche auf diesem Stadium ge-

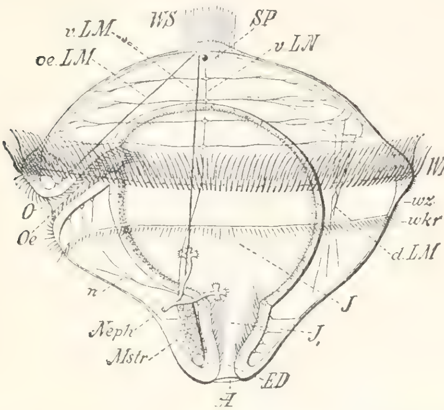


Fig. 56. Trochophora-Larve eines Ringelwurmes (Polygordius). O Mundöffnung, Wkr, wkr Wimperkränze, WS Wimperschopf, J Magen, A After. Aus Hertwig (S. 248, Fig. 207).

schlechtsreif geworden sind. Auch hier wird man die Larve nicht als Stammform anzusehen haben, sondern aus ihr nur schließen, daß alle diese verschiedenen Klassen von derselben Gruppe (wahrscheinlich den Strudelwürmern) sich ableiten und daher auch eine gemeinsame Larvenform rekapitulieren. Wenn die Geschlechtsreife verfrüht auftritt, wie bei Rädertieren, so spricht man von Neotenie. Der oben erwähnte Axolotl (Fig. 53) kann wegen seiner dauernden Kiemen als eine neotenische Form angesehen werden.

2. Eine wiederholte Bildung desselben Organs während der Ontogenie deutet an, in welcher Weise sich dasselbe im Laufe der Phylogenie vervollkommnet hat. So legt sich die Wirbelsäule bei allen höheren Wirbeltieren einschließlich des Menschen zunächst als ein häutiger Zellstrang an und wiederholt damit dasjenige Stadium, das beim Amphioxus und den Neunaugen während des ganzen Lebens erhalten bleibt. Es entsteht darauf um diese Chorda dorsalis herum eine knorpelige, in Wirbel gegliederte Hülle, entsprechend dem Knorpelskelett der Haie und Rochen. Endlich gehen die knorpeligen Wirbel durch Einlagerung von Kalksalzen in den knöchernen Dauerzustand über. In ähnlicher Weise treten die Zähne der Säuger zunächst als Milchgebiß, dann als bleibendes, höher entwickeltes Gebiß auf. Auch die Niere macht als Vorniere, Urniere und bleibende Niere 3 verschiedene Stadien durch, von denen jedes bei niederen Wirbeltieren dauernd angetroffen wird.

3. Von typischen Beispielen für die biogenetische Regel seien folgende genannt: Bei den Plattfischen (Scholle, Flunder, Glattbutt) zeigen die erwachsenen Tiere eine auffallende Asymmetrie, indem die eine Körperseite 2 Augen trägt und gefärbt ist, während die andere „blinde" der Augen entbehrt und weiß aussieht. Mit letzterer legt sich das Tier in der Ruhestellung dem Boden an. Die Ontogenie beweist, daß die Vorfahren der Plattfische den gewöhnlichen symmetrischen Bau besaßen, denn die jugendlichen Exemplare verhalten sich völlig normal: beide Seiten sind pigmentiert und auf jeder sitzt ein Auge, und die Tiere schwimmen in der gewöhnlichen Weise. Hand in Hand mit der Rückbildung der Schwimmblase sinken sie zu Boden und legen sich auf eine Seite, was ein Hinüberwandern des verdeckten Auges auf die andere Seite und die Rückbildung des Farbstoffes zur Folge hat (Fig. 57).

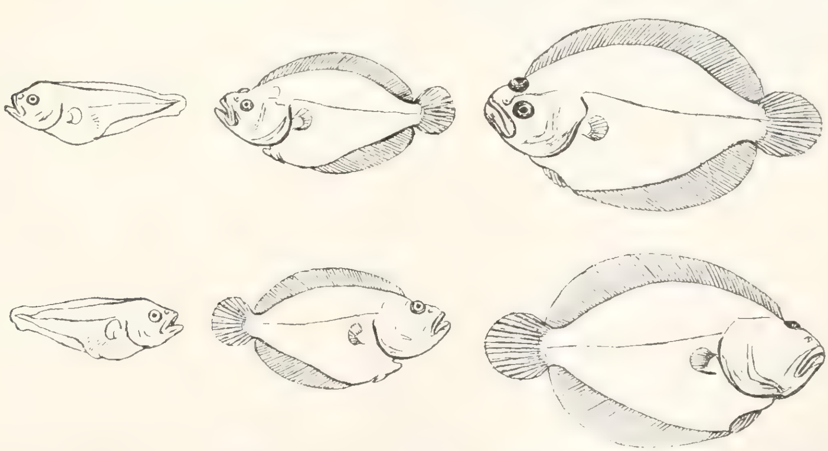


Fig. 57. Drei Stadien des Glattbutts, oben von links, unten von rechts gesehen. 1 symmetrisch, mit beginnender, 3 mit fertiger Asymmetrie der Augenstellung. Aus Boas (S. 493, Fig. 470).

Die Einsiedlerkrebse (Pagurus) stecken ihren weichen Hinterleib in eine leere Schneckenschale, wodurch er spiralig gekrümmt wird. Diese Krümmung tritt auch ein, wenn den Tieren die Gelegenheit zur Besitzergreifung von Schneckenhäusern fehlt, ist also ein erbliches Merkmal. In der ersten Jugend ist aber der Hinterleib gerade, wie bei anderen Krebsen. Die Bartenwale sind im ausgewachsenen Zustand durch das Fehlen der Hinterbeine, der Haare und der Zähne ausgezeichnet. Beim Embryo aber sind alle 3 Organe nachzuweisen. Manche andere Wirbeltiere, welche im fertigen Zustand zahnlos sind, legen die Zähne trotzdem in der Jugend als völlig nutzlose Gebilde an, so das Schuppentier (Manis), Schildkröten und Vögel. Auch der Mensch weist während seines Embryonallebens manche Organe und Verhältnisse auf, die sich nur verstehen lassen als Erbteile tierischer Vorfahren. So erinnert an den Affenpelz die dichte Behaarung des ganzen Körpers (mit Ausnahme der Lippen, Hand- und Fußinnenfläche), welche bei jedem Embryo bis kurz



Fig. 58. Lanugo, embryonales Haarkleid eines 5monatlichen Embryo. Aus Leche (Fig. 257).

vor der Geburt vorhanden ist (Fig. 58). Auf frühen Stadien sind die Kiemenspalten vorhanden, das Herz besteht nur aus Vorkammer und Kammer und die Anordnung der Blutgefäße zwischen ihnen entspricht ganz dem Verhalten der Fische (Fig. 59). Hinten läuft der Körper in einen deutlichen Schwanz aus, welcher in äußerst seltenen Fällen (Fig. 60) sogar beim Neugeborenen noch vorhanden ist. In der Handwurzel findet sich noch ein Os centrale und am Schulterblatt wird der Rabenschnabelfortsatz getrennt angelegt. Eine Milchleiste mit jederseits 5 oder mehr Anlagen von Milchdrüsen zeigt an, daß dieses Organ wie bei niederen Säugern ursprünglich nicht nur in einem Paar vorhanden war.

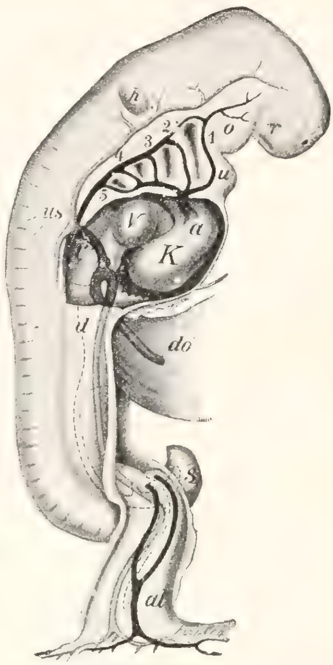


Fig. 59. Menschlicher Embryo von 4,2 mm Länge. r Riechgrube, o Ober-, u Unterkiefer, 1—5 die Arterienbogen und zwischen ihnen die 4 Kiemenspalten, h Hörbläschen, us Muskelsegmente, V Vorkammer, K Kammer, S Schwanzhöcker. Aus Hertwig (Fig. 3, S. 29).

Die biogenetische Regel kommt auch häufig in den Instinkten und Lebensgewohnheiten zum Ausdruck. Die Salmoniden sind ursprünglich Süßwasserfische, und deshalb wandert der Lachs zur Laichzeit die Flüsse hinauf, während umgekehrt der aus dem Meere stammende Aal in dieses zurückwandert. Die Seehunde und Pinguine setzen ihre Jungen bezw. ihre Eier am Lande ab, weil sie von Landtieren abstammen.

III. Cenogenetische Stadien. Als Ausfall wichtiger Stadien, welche den Vorfahren sicherlich zukamen, darf das Fehlen jeder Spur einer Darmanlage bei den Bandwürmern, das Fehlen einer Schultergürtelanlage bei Schlangen, des Kaulquappenstadiums bei manchen Fröschen (Hylodes martinicensis) angesehen werden. Umgekehrt sind häufig sekundäre Organe bei Larven und Embryonen aufgetreten. So die Finnenblase, welche den Bandwurm-

kopf umhüllt und gegen den Druck der Muskeln des Wirts schützt, die Eizähne, welche bei manchen Insekten, Reptilien und Vögeln das Durchbrechen der Eihülle erleichtern, die Amnionhüllen bei den Embryonen der Reptilien, Vögel und Säuger; Wimperkränze in verschiedenster Anordnung bei pelagischen Larven von Ringelwürmern, das



Fig. 60. Zehnjähriges geschwänztes Kind. Aus Leche (S. 211, Fig. 256).

Puppenruhestadium der Schmetterlinge und Anderes.

IV. Als Epistase, Stehenbleiben auf niederer Stufe, hat Eimer die Erscheinung bezeichnet, daß von 2 nahe verwandten Formen die eine dauernd in einem oder in mehreren Merkmalen primitiver gebaut ist, während die andere dieses Stadium durchläuft und dann einen höheren Ausbildungsgrad erreicht. Unter den Ibissen hat die Gattung Plegadis dauernd Federn am Hals und am Kopf, während die echten Ibisse in der Jugend total befiedert sind, später aber einen nackten Hals und Kopf erhalten. Die Hornhechte (Belone) sehen in der Jugend merkwürdig aus, indem die Unterkiefer über die Oberkiefer weit vorragen. Bei der nahe verwandten Gattung Hemiramphus erhält sich dieses Stadium dauernd.

V. Man spricht von Hemmungsbildung, wenn die Ontogenie infolge irgendeines Umstandes auf einer Stufe dauernd stehen bleibt, welche normalerweise vorübergehend auftreten müßte. Solche Hemmungsbildungen haben häufig einen pathologischen oder abnormen Anstrich. Das nebenan (Fig. 60) abgebildete geschwänzte Kind würde hierher gehören. Ebenso persistiert zuweilen das embryonale Haarkleid (so bei den „Hund- oder Löwenmenschen“ Fig. 61). Ueberzählige Brustwarzen, dauernde Kiemenspalten in der Form von Halsfisteln, ein geteilter Uterus, Kloakenbildung und anderes wird bei Menschen zuweilen beobachtet. Man pflegt diese Rückschläge auf weit zurückliegende Vorfahren auch Atavismen zu nennen. Dreizehige Pferde und beiderseits gefärbte erwachsene Schollen gehören aus dem Tierreich hierher. Daneben gibt es eine zweite Reihe von Rückschlägen, die sogenannten Hybridatavismen, welche auf der Vereinigung der Erbfaktoren der Wildform beruhen. Kreuzt man z. B. eine rotäugige graugelbe Maus mit einer schwarzäugigen braunen, so entstehen regelmäßig wildfarbige Mäuse (vgl. den Artikel „Bastardierung“).

6. Beweise aus dem Verhalten lebender Tiere. Wenn die höheren Lebewesen im Laufe der Zeiten sich aus niederen entwickelt haben, so müssen sie veränderlich sein, und diese Plastizität muß sich an jedem einzelnen Individuum feststellen lassen. Das Studium der lebenden Formen wird daher für die Abstammungslehre von Bedeutung sein, wenn die Tatsachen der geographischen Verbreitung, das Verhalten der Organismen im Zustande der Domestikation und die so entstandenen Kulturrassen, die Reaktion der Geschöpfe bei experimentell veränderter Umgebung und die Lebensweise unter eigenartigen äußeren Bedingungen untersucht werden. Da manche hierher gehörige Kapitel unter einem besonderen Stichwort behandelt werden, so erwähne ich hier nur solche Tatsachen, welche direkt für die Abstammungslehre verwertet werden können.

I. Die Tiergeographie liefert eine Reihe von Beobachtungen, welche für die Richtigkeit der Abstammungslehre sprechen, und nur von ihrem Boden aus verstanden werden können. 1. Es sei zuerst erinnert an die geographischen Rassen (= Subspecies, vgl. oben Variabilität V), welche von fast allen weit verbreiteten Tier- und Pflanzenarten bekannt sind. Denn alle solche Geschöpfe sind den verschiedensten äußeren Bedingungen ausgesetzt und nehmen deshalb in jedem Gebiet ein charakteristisches Gepräge an. Dabei sind sehr häufig zwischen den Bewohnern zweier benachbarter Gebiete Uebergänge zu konstatieren. Als Beispiel erwähne ich die Graumeise Parus communis mit

folgenden Subspecies: Dresseri, England; italicus, Toskana; subpalustris, Oesterreich - Ungarn, Deutschland; communis, Schweiz; meridionalis, Ostseeprovinzen; stagnatilis, Galizien, Armenien; brevirostris, Baikalsee; crassirostris, Sibirien, Korea; seebohmi, Nordjapan; heusoni, südlicher Teil von Nordjapan. Vom Steinbock Capra ibex werden 6 geographische Rassen unterschieden, von denen jede in einem besonderen Gebirgsterrain lebt; so in den Alpen, den Pyrenäen, im Kaukasus, in Armenien, Abessinien und im Himalaya. Alle diese Formen stehen sich sehr nahe und unterscheiden sich nur im Gehörn und im Kinnbart. Wahrscheinlich bestand zur Eiszeit nur eine weit verbreitete Art, die sich dann beim Anbruch einer wärmeren Periode auf die hohen Gebirgszüge zurückzog und hier durch Inzucht und lokale Verhältnisse in verschiedene Rassen zerfiel. Vom Eichelhäher Nucifraga caryocatactes wird eine var. pachyrhyncha mit dickem Schnabel und schmaler weißer Schwanzbinde und eine var. leptorhyncha mit schlankem Schnabel und breiter weißer Schwanzbinde unterschieden. Erstere ist in Deutschland und den Alpenländern, letztere in Sibirien heimisch, wandert aber gelegentlich nach Deutschland hinüber. In einzelnen Fällen lassen sich „geographische Formenketten" aufstellen, d. h. eine Art verändert sich in gesetzmäßiger Weise, wenn man in bestimmter geographischer Richtung sie verfolgt. So sind die auf der Bahaminsel New Providence lebenden Exemplare der Schnecke Cerion glans im Westen weiß, dickschalig und mit starken Rippen versehen. Nach Osten zu wird die Zahl der Rippen von Station zu Station größer und gleichzeitig nehmen sie an Höhe ab, bis schließlich am Ostende der Insel glatte und bunt gefärbte Exemplare auftreten. Die Ursache sind wahrscheinlich größere Niederschläge in den östlichen Gebieten.



Fig. 61. Hundemensch mit dauerndem embryonalen Haarkleid. Aus Leche (S. 212, Fig. 258).

2. Diskontinuierliche Arten sind solche, welche durch geologische oder klimatische Veränderungen räumlich auseinander gerissen wurden und nun an verschiedenen getrennten Wohngebieten vorkommen. So sind eine ganze Anzahl von Tier- und Pflanzenformen durch die Eiszeit teils nach Norden in die arktischen Gebiete, teils nach Süden in die höheren Gebirge getrieben worden, weil sie kälteliebende Formen waren. Hierhin gehören von Säugern Lepus timidus (variabilis) und verschiedene Schmetterlinge (Lycaena donzelii und pheretes, Argynnis pales, Erebia manto), Heuschrecken und Pflanzen. Auch die eben erwähnten Steinböcke können hierher gerechnet werden.

3. In anderen Fällen sind die Eigenarten der Verbreitung nur durch die geologischen Umwandlungen zu erklären. Hierhin gehören die „Reliktenfaunen" verschiedener großer Süßwasserseen, welche einen ausgesprochen marinen Charakter haben. So Phoca baicalensis, Cottus quadricornis im Baikalsee, welcher daneben aber auch echte Süßwasserformen beherbergt, und Phoca caspica, Cardium edule, Venus gallina, Idotea entomon im Kaspisee. Diese beiden innerasiatischen Seen müssen also früher mit dem Meer in Verbindung gestanden haben. Der Gardasee scheint ein alter Fjord des adriatischen Meeres zu sein, denn er enthält von Meeresbewohnern eine

Garnele (Palaemonetes varians) und einige Fische (Alosa finta, Blennius vulgaris).

4. Schöpfungszentren. Wenn bestimmte Familien ausschließlich oder ganz überwiegend in einem bestimmten Gebiet vorkommen, so kann man annehmen, daß sie hier entstanden sind. So sind die zirka 400 Arten Kolibris nur in Amerika heimisch, die Lemuren und Chamäleonen sind für Madagaskar charakteristisch; die Janneliden, eine Gruppe der Lungenschnecken mit höchst eigentümlicher Atmung, sind ausschließlich Bewohner des australischen Gebietes, usf.

5. Alle Isolationsgebiete weisen endemische Arten auf, d. h. Arten, welche nur an einem Punkte der Erde angetroffen werden, offenbar weil sie den hier herrschenden eigentümlichen Lebensbedingungen ihren Ursprung verdanken. Dabei ist es gleichgültig, ob die natürlichen Grenzscheiden durch Bergketten, Flüsse oder durch Meeresarme, Ozeane oder Seen gebildet werden; Voraussetzung ist nur, daß das natürliche Ausbreitungsvermögen eine Ueberschreitung dieser Grenzen nicht gestattet. Ein Süßwasserfisch kann in einem See ebenso scharf isoliert sein, wie eine Landschnecke auf einer ozeanischen Insel. Bekannte Beispiele sind die Achatinellen auf der hawaischen Insel Oahu mit zirka 200 Arten und 800 Varietäten, welche über die vielen Täler der Insel verteilt sind; die unter ähnlichen Bedingungen lebenden Partula-Arten auf Tahiti die Cerion-Arten auf den Bahamas, die Geospizafinken und Riesenschildkröten auf den Galapagos, welche fast auf jeder Insel zu einer besonderen Art sich entwickelt haben; ferner die durch die Flußgebiete in verschiedene Formen zerfallenen Orangs auf Borneo und Sumatra. Weiteres vgl. bei dem Artikel „Zoogeographie".

II. Auf die Kulturrassen der Haustiere und Nutzpflanzen als überzeugende Beweise für die Veränderlichkeit und Plastizität der Organismen hat schon Lamarck nachdrücklichst in seiner Philosophie zoologique hingewiesen und Darwin ist ihm hierin gefolgt. In der Tat sprechen die zahlreichen von dem Gallus bankiva abstammenden Hühnerrassen, der Formenreichtum der Tauben, welcher sich von der Columba livia als Stammform ableitet, und die ungefähr 15 Kanarienrassen, welche sich nachweislich seit 1550 in Europa unter dem Einfluß des Menschen entwickelt haben, eine so beredte Sprache, daß dieses Zeugnis allein genügen würde, um die Konstanz der Arten zu widerlegen. Dabei sind die Unterschiede ja häufig so außerordentlich groß, daß man die aus einer Wildform hervorgegangenen Rassen vielfach zu verschiedenen Familien rechnen würde, wenn sie in freier Natur beobachtet würden.

III. Ueber die Veränderungen, welche an Tieren und Pflanzen durch künstliche Versuchsbedingungen erzeugt sind, siehe die Abschnitte experimentelle Morphologie und Vererbung, vgl. auch Figur 1, 2.

IV. Zahlreiche Beispiele veränderter Lebensweise von Wildarten sind bekannt geworden und häufig indirekt durch den Menschen veranlaßt worden. Der Keapapagei, Nestor notabilis, von Neuseeland, fraß ursprünglich Insekten, Regenwürmer, Beeren und Pflanzensamen. Seit Einführung der Schafe 1861 ist er teilweise ein Raubvogel geworden, welcher zuerst die Felle von Fleischresten säuberte, dann aber dazu übergegangen ist, die Schafe direkt anzufallen und ihnen Löcher in den Rücken zu schlagen. Viele Vögel haben ihre ursprüngliche Nistweise verändert (Hausschwalbe, Rauchschwalbe) oder benutzen Baumwolle, Lappen, Papier, Zeug zum Ausfüttern der Nester. Der Turmfalke, welcher ursprünglich ein Waldvogel war, hält sich jetzt mit Vorliebe an den Kirchtürmen größerer Städte auf. Ein kleines Würmchen, das Essigälchen, Anguillula aceti, findet sich massenweise in Essigfabriken und hat sich an dieses Kulturprodukt so gewöhnt, daß es noch in 15% Lösung wochenlang lebt. Viele einheimische Raupen haben sich an importierte Nutzpflanzen gewöhnt, so der Totenkopf an die Kartoffel. In wieder anderen Fällen steht der Wechsel der Lebensweise in keiner Beziehung zum Einfluß des Menschen. So wandert ein Hydroidpolyp, Cordylophora lacustris, und eine Mytilide, Dreissensia polymorpha, welche beide von Haus aus Meeresbewohner sind, immer weiter in das Süßwasser ein. Die Flunder hat die Tendenz angenommen, weit in die Flüsse hinauf zu gehen, und 2 echte Clupeiden, Alosa finta und Alosa vulgaris, steigen im Rhein und Neckar bis nach Heilbronn hinauf. Man darf annehmen, daß über kurz oder lang solche Veränderungen in der Lebensweise auch morphologische Variationen zur Folge haben werden. Oder sie führen zu einer Spaltung in 2 biologische Rassen, wie z. B. Arvicola amphibius als Wasserratte sich am Wasser aufhält und als Schermaus auf trockenen Gebieten oft weit ab von Flüssen und Teichen lebt.

7. Theorien über Artbildung und Entstehung der organischen Zweckmäßigkeit. I. Allgemeines. Das Deszendenzproblem zerfällt in 2 Hauptfragen: wie entstehen neue erbliche Variationen (Idiomutationen) und wie entstehen die Anpassungen? Dazu kommen eine Menge von Nebenfragen: Treten die Idiomutationen als Singularvariationen auf, also bei einzelnen Individuen, oder sofort bei zahlreichen Individuen als Rassenmerkmale? Wenn ersteres der Fall ist, wie

gewinnen sie allmählich die Oberhand? Muß eine Idiomutation die Stammform verdrängen oder können beide nebeneinander existieren? Wie entsteht im letzteren Falle eine sexuelle Isolation der beiden Formen? Entstehen neben den Anpassungen auch indifferente oder schädliche Bildungen? Es ist hier unmöglich, auf alle diese Probleme einzugehen, ich verweise den Leser, welcher tiefer eindringen möchte, auf die ausführliche Darstellung, welche ich in meinem Buche „Selektionsprinzip“ gegeben habe. Bezüglich der ersten Hauptfragen verweise ich auf die Angaben unter Variabilität A, aus denen hervorgeht, daß erbliche Variationen, welche konstant weiterzüchten und sich wie echte Arten verhalten, auf doppelte Weise entstehen können: 1. Durch Reizung des Keimplasmas (Idiomutation), wie die Versuche von Fischer und Tower erkennen lassen und 2. durch Kreuzung (Amphimutation). Die auf die erstere Weise erzielten Erschütterungen der Erbsubstanz können sich dann entweder schon an dem fertigen Individuum zeigen (der auf eine Schmetterlingspuppe ausgeübte Temperaturreiz äußert sich an den Flügeln des ausschlüpfenden Schmetterlings (Fig. 1)) oder sie treten erst an den Nachkommen des gereizten Individuums auf, während dieses selbst unverändert bleibt. Tower brachte 4 Männchen und 4 Weibchen von Leptinotarsa decemlineata in 35° C. und große Trockenheit bei niederem Luftdruck. Sie legten 98 Eier ab, aus denen 14 unveränderte decemlineata und 84 veränderte Individuen (82 von der Mutation pallida und 2 von der Mutation immaculothorax) sich entwickelten. Darauf wurden die Käfer wieder unter normale Bedingungen gebracht und legten 2 weitere Eihaufen ab, aus denen normale Tiere hervorgingen. Der Reiz hatte also im ersteren Falle nicht die Eltern, aber deren Keimzellen verändert und so Idiomutationen erzeugt. Aus den Versuchen von Fischer und Tower geht ferner hervor, daß die Keimzellen nicht zu jeder Zeit beeinflußt werden können, sondern nur während der „sensiblen Periode“, welche wahrscheinlich mit dem Wachstum der Keimzellen zusammenfällt. Die durch Kreuzung erzeugten Amphimutationen sind zwar vielfach Heterozygoten und züchten dann zunächst nicht rein. Wie unter dem Stichwort Bastardierung zu ersehen ist, treten aber die Heterozygoten von Generation zu Generation an Zahl zurück, so daß schließlich nur noch konstant vererbende Homozygoten übrig bleiben, wenn die Formen sich selbst überlassen sind.

Um das zweite Hauptproblem, die Entstehung der Anpassungen, würdigen zu können, sei zunächst darauf hingewiesen, welche enorme Rolle die nützlichen Einrichtungen bei den Organismen spielen, welche teils der Erhaltung des Individuums dienen, teils den Nachkommen zugute kommen, also die Arterhaltung fördern. Man pflegt sie als „zweckmäßige“ Bildungen zu bezeichnen, weil sie wie die Teile einer Maschine den Eindruck erregen, als ob sie durch eine Intelligenz geschaffen seien, um einem beabsichtigten Zwecke zu dienen, z. B. das Auge zum Sehen, das Ohr zum Hören. Ob dieser Eindruck aber wirklich richtig ist, ob die organische Zweckmäßigkeit „teleologisch“ beurteilt werden muß, oder final, d. h. nur auf die mechanische Wirkung der Naturgesetze zurückgeführt werden kann, ist das große Problem. Die Anpassungen als zweckmäßig zu bezeichnen, kann also irreführen insofern, als in dem Worte „zweckmäßig“ die Antwort auf diese Frage schon vorweggenommen wird. Dieser Ausdruck hat sich aber so sehr eingebürgert, weil die teleologische Beurteilungsweise jahrhundertelang allein herrschte und erst durch den Darwinismus ins Wanken geraten ist, daß er kaum auszurotten ist. Wir werden ihn daher auch brauchen als synonym mit nützlich, lebenerhaltend, lebenfördernd. Durch die Anpassung unterscheiden sich die lebenden Körper in fundamentaler Weise von den toten. Bei den letzteren kommen vielfach Zustände vor, welche die Dauer eines Gebildes oder eines Zustandes erhöhen (Eisen z. B. bedeckt sich mit Rost und wird dadurch vor weiterer Verwitterung geschützt), aber man kann sie nicht Anpassungen nennen, denn für einen toten Körper ist es gleichgültig, in welchem Zustand er sich befindet. Erst wenn er in Beziehung zu lebenden tritt, z. B. wenn der Eisenstab von Menschen gebraucht wird, kann die Erhaltung eines Zustandes als nützlich angesehen und daher als Anpassung bezeichnet werden. Die lebenerhaltenden Einrichtungen der Organismen sind so ungeheuer vielseitig, daß es zu einem gewissen Ueberblick nötig ist, sie in verschiedene Kategorien zu sondern, obwohl sie nicht immer scharf zu trennen sind, indem dieselbe Anpassung zuweilen zu verschiedenen Kategorien gerechnet werden kann. Wir unterscheiden bei den Organismen folgende:

II. Kategorien der organischen Zweckmäßigkeit. 1. Korrelative Zweckmäßigkeit = Einheitlichkeit der Organisation. Alle Teile eines Tier- oder Pflanzenkörpers sind von einander abhängig (Korrelation) und nehmen aufeinander Rücksicht, daher erfolgt das Wachstum der Teile proportional und die aufgenommene Nahrung kommt nicht bloß dem Darmkanal, sondern allen Körperteilen zugute.

2. Aeußere Zweckmäßigkeit. Jeder Organismus ist auf bestimmte Existenzbedin-

gungen zugeschnitten, und seine Teile vermögen nur diesen gerecht zu werden. Bau und Lebensweise, Organisation und Milieu stehen in Harmonie miteinander. An dem Bau eines Vogels, eines Wales, eines Chamäleons, eines Bandwurms läßt sich das Gesagte leicht erläutern. Weiter gehört hierher das große Kapitel der Schutzfärbungen und der Mimikry. Im ersteren Falle stimmt das Tier mit seiner Umgebung in der Färbung so überein, daß es entweder von den Angreifern schwer gesehen werden kann (defensive Schutzfärbung: die gelbe Wüstenfarbe vieler Antilopen und anderer Wüstenbewohner; die weiße Farbe des Schneehuhns, Schneehasen und Schneefinken; die Bodenfärbung von Rebhuhn, Hase und Vogeleiern, welche in offenen Nestern direkt auf dem Boden gelegt werden, von vielen Tagschmetterlingen auf der Unterseite der Flügel; die grüne Farbe vieler Raupen und kleiner Vögel), oder seine Beute besser beschleichen kann (aggressive Schutzfärbung: Schneefarbe von Eisbär, Polarfuchs, Hermelin, Wüstenfarbe des Löwen). Bei der Mimikry wird ein lebender Gegenstand nachgeahmt und zwar nicht nur in der Farbe, sondern auch in der Form und sehr häufig auch in anderen Verhältnissen (Körperhaltung, Art der Bewegung usw.): ist das imitierte „Modell" ein Tier, so besitzt es fast immer nachweisbare Schutzeinrichtungen (Giftdrüsen) und wird daher von anderen Tieren gemieden und dieser Schutz vor Verfolgung kommt dann auch den Nachahmern zugute (Fig. 62, 63). Unter Schmetterlingen ist Mimikry sehr häufig, ohne daß es immer gelingt, die Schutzeinrichtung des Modells sicher nachzuweisen. Wenn die Heliconiden von Pieriden imitiert werden, so nimmt man an, daß die ersteren einen



Fig. 62. Mimikry: Hornisse, Vespa crabro, oben, nachgeahmt von einem Schmetterling, Sesia crabroniformis, unten. Aus Schneider (S. 291, Fig. 162).



Fig. 63. Mimikry: Wespe, Mygnimia aviculus, oben, nachgeahmt von einem Käfer Coloborhombus fasciati pennis, unten. Aus Hertwig, Zoologie, S. 40, Fig. 14.



Fig. 64. Mimikry: oben Methona psidii, eine übelschmeckende Heliconide, nachgeahmt von einem Weißling, Leptalis orise, unten. Aus Hertwig (S. 40, Fig. 13).

üblen Geschmack oder Geruch besitzen und deshalb von Vögeln und Eidechsen gemieden werden (Fig. 64). Ueber die Zulässigkeit dieser Auffassung gehen die Meinungen jedoch noch weit auseinander. In allen Fällen von Mimikry sind die Nachahmer viel seltener als die Modelle, so daß sie gleichsam unter der Masse der letzteren verschwinden. Ist das Modell ein Stück einer Pflanze (Blatt, Rinde, Ast usw.), so stimmt die Lebensweise des Nachahmers mit der Imitation überein: Die Stabheuschrecken (Fig. 65) halten sich zwischen den kleinen Zweigen auf. Die Raupe des Birkenspanners setzt sich im schrägen Winkel an den Ast. Die Blattschmetterlinge (Fig. 66) flüchten

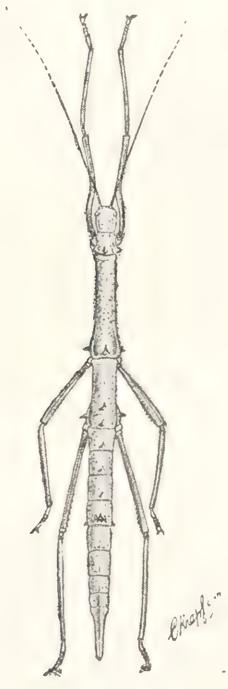


Fig. 65. Stabheuschrecke, Acanthoderus wallacei ♂, welche Aeste in Form und Farbe imitiert. Aus Hertwig (S. 39, 12a).



Fig. 66. Blattschmetterlinge, deren Unterseite (a, b) einem Blatte täuschend ähnlich sieht. A, a Callima paralecta, B, b Siderone strigosa. Aus Hertwig (S. 38, Fig. 11).

sich zwischen Blätter und die Blattheuschrecken (Fig. 67) leben zwischen ihnen. Sehr beachtenswert ist, daß Mimikry bei weiblichen Tieren sehr viel häufiger ist als bei männlichen, offenbar weil erstere einen größeren Schutz nötig haben.

3. Eine innere oder Strukturzweckmäßigkeit zeigt sich im feineren Bau der Gewebe und Zellen. Beispiele: die Aufhängebänder (Chalazae) im Vogelei, die spiralige Verdickung in der Trachee der Insekten, die Akkommodationseinrichtung im menschlichen Auge, der Bau des Cortischen Organs im Ohr.

4. Die reflexive und instinktive Zweckmäßigkeit. Als Reflexe bezeichnet man die unwillkürlich und vielfach auch unbewußt verlaufenden einfachen Tätigkeiten eines einzelnen Organs oder Organteils. Sie sind fast immer in hohem Maße zweckmäßig, so die Ausscheidung von Salzsäure und Pepsin, wenn die Magenwand von der Nahrung berührt wird, die Verengerung der Pupille bei grellem Licht, ihre Erweiterung bei dunklerer Umgebung, das Schwitzen bei hoher Temperatur. Das ganze Innenleben eines Organismus ist eine Summe von zweckmäßigen Reflexen. Auch die allgemeinen Gefühle: Hunger, Durst, Wohlbehagen, Schmerz können hierher gerechnet werden. Häufig vereinigen sich mehrere bestimmte Reflexe in gesetzmäßiger Weise, indem der erste a den zweiten b, dieser den dritten c usf., auslöst. Man spricht dann von Kettenreflexen oder Instinkten. Auch diese verlaufen ohne Ueberlegung, wie daraus geschlossen werden muß, daß sie beim erstenmal in derselben Weise und vielfach auch in

derselben Vollkommenheit ausgeführt werden wie nach langjähriger Uebung (Nestbau der Vögel, Spinnen des Radnetzes einer Spinne). Es folgt dies auch in vielen Fällen daraus, daß ein solcher Instinkt nur einmal im



Fig. 67. Blattheuschrecke, Phyllium scythe ♀. Aus Hertwig (S. 39. 12b).

Leben ausgeübt wird (Kokon der Schmetterlingsraupe, komplizierte Eiablage bei Insekten, z. B. beim Pillendreher). Bekannte Beispiele von Instinkten sind der Wanderflug der Vögel; die Wanderungen der Aale, Lachse, Heringe; die Erscheinungen der mutualistischen Symbiose, wobei 2 verschiedene Tiere (Einsiedlerkrebs und Aktinie, Fig. 68) oder auch ein Tier und eine Pflanze (Hydra viridis und grüne Algen, Radiolarien und gelbe Algen) oder auch 2 Pflanzen (Flechten-Algen und Pilze) stets zusammen vorkommen und sich gegenseitig Vorteile gewähren.

5. Sanative Zweckmäßigkeit. Jeder Organismus hat die Fähigkeit, sich an schädliche Reize (Gifte) allmählich bis zu einem gewissen Grade zu gewöhnen. Hierauf beruht die Tatsache, daß Lebewesen auch unter höchst ungünstigen Bedingungen vorkommen können, in der sauerstofffreien Luft des Darmes, in Salzseen, heißen Quellen, in der Tiefsee und am eisigen Pol. Ferner können viele Tiere durch Regeneration (siehe den Artikel „Regeneration") verloren gegangene Teile wieder ersetzen, oder ein gesundes Organ der einen Seite kann durch vermehrte Leistung eintreten für das erkrankte Organ der anderen Seite.

6. Funktionelle Zweckmäßigkeit: die stärkende und vergrößernde Wirkung der Uebung und des Gebrauchs bei Muskeln, Drüsen, Knochen. Wie weit diese Art der Zweckmäßigkeit verbreitet ist, bedarf noch genauerer Untersuchung. Sie kommt keineswegs allen Organen zu. Unsere Augen und Zähne werden durch den Gebrauch höchstens schlechter.

7. Arterhaltende Zweckmäßigkeit, welche nicht dem individuellen Leben, sondern nur der Vermehrung zugute kommt: Milchdrüsen, Marsupium, Nester, Brutpflege, Kopulationsorgane, die Nektarien der Blumen.



Fig. 68. Einsiedlerkrebs, Pagurus Prideauxii, in einer leeren Schneckenschale, auf welcher sich eine Seerose (Adamsia) niedergelassen hat. Der Krebs wird durch die Nesselkapseln der Seerose geschützt, und diese lebt von den Nahrungsresten des Krebses. Aus Boas (S. 101, Fig. 69).

8. Ontogenetische Zweckmäßigkeit. Sie zeigt sich in den Schutzhüllen der Eier, in den Vorgängen der Befruchtung, Furchung, Bildung von Schutzhüllen um den Embryo und dergleichen.

Alle diese verschiedenen Anpassungen lassen sich nun in 2 große Gruppen gliedern, in die aktiven und in die passiven, was besonders wichtig ist für die Beurteilung des Lamarckismus und des Selektionsprinzips. Die ersteren stehen im Zusammenhang mit der direkten Lebenstätigkeit, mit der Aktivität der Organe, während die letzteren nur durch ihre Gegenwart nützen, aber ganz unabhängig sind vom Gebrauch oder Nichtgebrauch. Backentaschen, Kletterschwänze, Schwielen und Krallen, der einzehige Pferdefuß können als direkte Anpassungen, Schutzfarben, Mimikryerscheinungen und alle nütz-

lichen Einrichtungen der Pflanzen (Dornen, Stacheln, Flugsamen usw.) als passive angesehen werden. Ferner ist im Auge zu behalten, daß viele Anpassungen nur periodisch oder vorübergehend auftreten, z. B. die Wundheilung, Regeneration, Kontraktion der Pupille, Immunität gegen Gifte, das Schwitzen, das Erbrechen schädlicher Stoffe und dergleichen. Trotzdem gehören solche vorübergehenden Anpassungen ebenso sehr zum erblichen Besitz einer Art und sind ebenso sehr phyletisch erworben, als irgendeine Daueranpassung, welche stets an dem Individuum nachzuweisen ist.

III. Indifferente und unzweckmäßige Bildung. Diesen zahllosen Zweckmäßigkeiten stehen sehr viele indifferente Farben und Strukturen gegenüber, denen man einen Nutzen schlechterdings nicht zuschreiben kann (Ohrmuskeln des Menschen, angewachsenes oder abstehendes Ohrläppchen) und leider auch sehr viele schädliche Einrichtungen. Solche „dysteleologische" Verhältnisse treten teils als normale Erscheinungen bei allen Individuen der Art auf (blinder Fleck des menschlichen Auges, Schwierigkeit der Häutung bei Arthropoden), exzessive Organe (Stoßzähne des Mammut, das jederseits 3 m breite Geweih des Riesenhirsches, die in die Stirn einwachsenden Hauer des Hirschebers (Fig. 69), Hauben und überhängende



Fig. 69. Hirscheber, Babirussa alfurus, dessen obere Hauer bei alten Tieren in die Stirn einwachsen. Aus Schneider (S. 322, C).

Kämme bei Hühnern, welche die Augen verdecken) rudimentäre Organe (Wurmfortsatz des Blinddarms), teils zeigen sie sich nur an einzelnen Individuen und haben dann einen direkt pathologischen Anstrich (falsche Regenerationen, Instinktirrungen, Mißbildungen, erbliche Krankheiten).

IV. In der folgenden Uebersicht über die wichtigsten Theorien der Abstammungslehre habe ich die beiden Hauptprobleme (Entstehung der Variationen und der Anpassungen) getrennt gehalten, damit sofort ersichtlich ist, wie die betreffenden Forscher über sie gedacht haben.

Uebersicht über „Theorien der Abstammungslehre" siehe S. 947.)

Die Uebersicht zeigt, daß 4 Hauptströmungen zu verzeichnen sind: Der Darwinismus, der Lamarckismus, der Vitalismus und die „mechanisch-physiologische Theorie" der Abstammungslehre von Nägeli. Unter Darwinismus und Lamarckismus verstehe ich die von Darwin bezw. Lamarck vertretenen Ansichten, welche dann verschiedentlich modifiziert wurden. Für diese Modifikationen haben sich die Ausdrücke Neodarwinismus und Neolamarckismus eingebürgert.

1. Lamarck. Die ältesten theoretischen Gedanken über den Ursprung der Variationen treffen wir bei Lamarck. Er vertritt gleichsam diejenige Vorstellung, welche als die naheliegendste erscheint, daß die Funktion ein Organ verändert. Die alltägliche Erfahrung lehrt, daß Uebung und Gebrauch ein Organ stärkt, daß Nichtgebrauch schwächt: wer seine Muskeln durch Turnen und andere Körperübungen viel anstrengt, wird kräftig und gewandt; wer durch Krankheit lange ans Bett gefesselt war und seine Muskeln nicht gebrauchen konnte, ist anfangs beim Wiederaufstehen kaum fähig, die leichtesten Verrichtungen auszuführen. Lamarck wußte, daß die Tiere die verschiedensten Lebensgewohnheiten haben und so mußte ihm gleichsam von selbst der Gedanke kommen, daß die Tiere durch ihre Gewohnheiten das geworden sind, als was sie uns jetzt erscheinen: daß die Giraffe ihren langen Hals erhalten hat, weil sie ihn beständig nach den Blättern an den Bäumen ausstreckte, und daß die Flügel hervorgegangen sind aus Flatterbewegungen. Dabei nahm er als selbstverständlich an, daß die durch Gebrauch, Nichtgebrauch oder sonstigen Reize des Klimas oder der Nahrung erzeugten Veränderungen auf die Nachkommen übergingen. Er vertrat also nach der jetzigen Ausdrucksweise eine Vererbung erworbener Eigenschaften, ohne sich aber der Schwierigkeiten, die mit dieser Vorstellung verbunden sind, irgendwie bewußt zu werden. Auf der anderen Seite aber fühlte er, daß durch Gebrauch oder Nichtgebrauch nicht alle Einrichtungen zu erklären seien. Wie konnte etwas gebraucht werden, was gar nicht da ist? Wie konnte an einem blinden Tier ein Auge entstehen? Oder ein Gehörorgan an einem tauben? Wie ist es möglich, daß an einer Pflanze Dornen, Stacheln, Brennhaare oder andere Verteidigungsorgane entstehen, Elemente, die selbst wenn sie vorhanden sind, doch nicht aktiv gebraucht werden, sondern nur passiv durch ihre Gegenwart nützen? Derartige Fragen hat sich der geniale Franzose offenbar vorgelegt, wenn er sie auch in seiner Philosophie zoologique nicht ausführlich diskutiert. Aus diesem Dilemma fand er einen Ausweg durch die Annahme, daß ein Organis-

Theorien der Abstammungslehre.

Autor	I. Entstehung neuer erblicher Variationen.	II. Entstehung von Anpassungen.
A. Darwinismus a) Darwin	1. spontan, ohne nachweisbare Ursache { a) meist als kleine kontinuierliche Variationen (= Fluktuationen) bei einzelnen Individuen b) zuweilen als „bestimmte“ Variationen gleichzeitig bei vielen Individuen 2. durch äußere Reize, einschl. Gebrauch und Nichtgebrauch (Vererbung somat. Variat.)	indirekt durch sukzessive Addition kleiner Variationen, wobei alles Unzweckmäßige durch den Kampf ums Dasein entfernt wird und nur das Nützliche übrig bleibt.
Neodarwinismus b) Weismann	ohne Vererbung somat. Variationen spontan oder durch äußere Reize, welche das Keimplasma verändern und dabei meist kleine kontinuierliche Mutationen erzeugen,	„
c) De Vries	spontan oder durch äußere Reize: kleinere oder größere diskontinuierliche Mutationen	„
B. Nägeli	Spontane Idioplasmaänderungen, keine Vererbung somatischer Variationen	mechanisch gedachtes Vervollkommnungsprinzip, ohne Selektion
C. Lamarckismus a) Lamarck	1. durch Gebrauch, Nichtgebrauch, äußere Reize mit Vererbung von Somationen 2. psychisch auf Grund eines „inneren Gefühls“	direkte funktionelle Anpassung entsprechend dem „Bedürfnis“
b) Eimer (Orthogenese)	durch Gebrauch, Nichtgebrauch und äußere Reize nach wenigen Richtungen mit Verbg. von Somationen	direkte funktionelle Anpassung ohne Selektion.
c) Neolamarckismus (Pauly, Francé, A. Wagner	psychisch als Antwort auf Reizempfindung, Vererbung von Somationen	durch Intelligenz (Zellverstand), ohne Selektion
D. Vitalismus	durch Eigengesetzlichkeit unter Benutzung chemisch-physikalischer Kräfte	durch mystische Prinzipien: Entelechie von Driesch Dominanten v. Reinke Lebensprinzip von E. v. Hartmann.

mus unter neuen Verhältnissen neue „Bedürfnisse“ empfindet, und daß diese Bedürfnisse zusammen mit einem „inneren Gefühl“ ganz neue Organe hervorrufen können. Er schreibt, daß „jedes neue Bedürfnis, indem es neue Tätigkeiten zu seiner Befriedigung nötig macht, von dem Tier, das es empfindet, entweder den größeren Gebrauch eines Organes, von dem es früher geringeren Gebrauch gemacht hatte, erfordert, wodurch dasselbe entwickelt und beträchtlich vergrößert wird, oder den Gebrauch neuer Organe, welche das Bedürfnis in ihm unmerklich durch Anstrengung seines inneren Gefühls entstehen lassen.“ Es liegt auf der Hand, daß diese psychische Erklärung der Variationen höchst nebelhaft ist. Wir können die inneren Gefühle eines Hydroidpolypen nicht beurteilen und nicht entscheiden, ob in ihm das Bedürfnis nach freier Schwimmbewegung vorhanden ist, was nach Lamarck die Bildung einer Meduse hervorgerufen hat. Aber wir kennen unsere eigenen Gefühle und wissen, daß selbst, wenn wir das Bedürfnis hätten ultraviolette Strahlen sehen zu können, uns das nichts nützen würde. Jeder Kranke empfindet das Bedürfnis nach Gesundheit, vermag aber dadurch seine Gallensteine nicht loszuwerden oder den Gang der Fieberkurve zu beeinflussen. Aus dem Gesagten geht schon hervor, wie Lamarck über die Entstehung der Anpassungen dachte. Sie entstanden nach ihm teils direkt durch die Art, wie ein Organ gebraucht wird (funktionelle Anpassung), teils haben sie eine psychische Wurzel, die Bedürfnisempfindung.

2. Neolamarckismus. Obwohl der Psycholamarckismus in völligem Widerspruch zu jeder Erfahrung steht, haben die Neolamarckisten (Pauly, Francé, A. Wagner und andere) versucht, ihn in etwas anderer Form lebensfähig zu erhalten. Da beim Menschen alle zweckmäßigen Einrichtungen auf seiner Intelligenz beruhen, so verlegen sie in jede Zelle und in jedes Gewebe Ueberlegung und Verstand hinein und leiten hieraus die zweckmäßigen Reaktionen ab. Diese Auffassung ist so absurd, daß sie ?

keiner weiteren Widerlegung bedarf. Die einfache Ueberlegung, daß sehr viele Anpassungen ja gar nicht der eigenen Person, sondern erst den Nachkommen zugute kommen, hätte vor einem solchen Fehlschluß bewahren müssen. Wenn die Oviduktzellen des Strandläufers der Eischale eine täuschende Bodenfärbung verleihen, so können sie unmöglich wissen, daß solche Eier leichter übersehen werden.

3. Eimer. Eine geringfügige Modifikation hat Eimer an den Anschauungen Lamarcks vorgenommen und als Orthogenese bezeichnet. Er geht von der Tatsache aus, daß von einer Stammform nur wenige Entwickelungsrichtungen ausgehen und schließt daraus, daß auch die Variabilität an sich stest eine „bestimmt gerichtete" sein soll. Die Erfahrung lehrt hingegen, daß die Variationen eines Organs richtungslos nach allen Seiten ausstrahlen. Die Farbenvariationen der Hausmaus bestehen nicht etwa in einer Steigerung oder Abschwächung der Wildfarbe, sondern alle möglichen Farben vom reinen Weiß bis zum tiefen Schwarz sind zu verzeichnen. In der freien Natur aber würden nur solche Variationen, welche den Charakter einer Schutzfarbe haben, sich also in der Richtung der Wildfarbe bewegen, erhalten bleiben. Ebenso bemerkt man an den Augen eines Tieres oder Menschen Variationen nach allen Richtungen und aller Teile. Hiervon würden in der Freiheit nur wenige sich erhalten, denn bei jedem etwas komplizierten Organ sind viel mehr Möglichkeiten zur Verschlechterung als zur Verbesserung vorhanden. Mit anderen Worten: Eimer hat in seiner Abneigung gegen das Selektionsprinzip ganz übersehen, daß man aus der fertigen phyletischen Reihe keinen Rückschluß ziehen kann auf die Art der ursprünglich vorhandenen Variabilität. In manchen Fällen sind sicherlich nur wenige Variationen vorhanden, dann kann auch die phyletische Entwickelung sich nur in engen Bahnen bewegen. In anderen Fällen hingegen sind zahlreiche Variationen nach allen möglichen Richtungen vorhanden, und trotzdem erfolgt die Entwickelung nur in wenigen Bahnen, weil nur diese die Möglichkeit zu einer erhöhten Leistungsfähigkeit bieten.

4. Darwins unsterbliches Verdienst besteht darin, die Bedeutung der passiven Anpassungen klar erkannt zu haben. Er akzeptierte die Vererbung erworbener Eigenschaften von Lamarck und suchte sogar durch seine Hypothese der Pangenesis verständlich zu machen, wie Somationen sich vererben können (vgl. den Artikel „Vererbung"). Aber er sah ein, daß für die zahllosen passiven Anpassungen eine andere Erklärung erforderlich sei. Er fand diese in dem Selektionsprinzip, daß jede Art viel mehr Nachkommen erzeugt, als existieren können, und daß infolgedessen ein Kampf ums Dasein eintritt, aus welchem diejenigen Variationen als Sieger hervorgehen und allein zur Fortpflanzung gelangen, welche den jeweiligen Verhältnissen am besten entsprechen. Dadurch übertragen sie gleichzeitig ihre günstigen Variationen auf ihre Nachkommen. Damit war die Schraube ohne Ende gefunden, welche die Organismen langsam von Stufe zu Stufe emportreiben muß, zu immer höherer Leistungsfähigkeit und Vollkommenheit, so lange Variabilität vorhanden ist. Diese aber fehlt nie, da die toten Kräfte der Natur beständig hin und her schwanken und durch ihre Reize stets neue Variationen erzeugen. Die Auslese der begünstigten Variationen durch Vernichtung der schlechten beschränkt sich natürlich nicht bloß auf passive Abänderungen, sondern ebenso sehr auf aktive und psychische. Diejenigen Tiere, welche durch Uebung am meisten profitieren, die stärksten Muskeln oder die besten Sinnesorgane bekommen, werden die schwächeren Artgenossen verdrängen. So ist die Selektion ein Universalprinzip, welches alle biologischen Veränderungen umspannt; ein riesiges Sieb, welches die Spreu von dem Weizen sondert. Dabei ist der Kampf ums Dasein in seinen verschiedenen Formen eine so alltägliche Erscheinung, daß ich nicht verstehe, wie C. Schneider behaupten kann, er existiere „nur für die Menschen". Er zeigt sich zunächst als „katastrophale Elimination", als Massenvernichtung durch übermächtige Gewalten, wobei gute und schlechte Variationen gleichmäßig vernichtet werden und nur zufällige Situationsvorteile vor Schaden bewahren. Diese Form des Kampfes ums Dasein ist natürlich für die Züchtung von Anpassungen bedeutungslos. Für letztere kommt nur Personalelimination der schlechten Variationen im Kampf ums Dasein in Betracht. Dieser zeigt sich als Konstitutionalkampf (Vernichtung der schlechter Organisierten durch unbelebte Gewalten (Hitze, Kälte, Hunger, Durst und anderes), als Interspezialkampf (Kampf verschiedener Arten untereinander) und als Intraspezialkampf (Wettbewerb der Artgenossen um Nahrung, Ruheplätze, Nistgelegenheit usw.). Als vierte Form kann zuweilen hinzukommen ein Kampf der Teile im Organismus (Roux), in dem z. B. von vielen Samenfäden nur die kräftigsten und schnellsten zur Befruchtung gelangen. Die große theoretische Bedeutung des Selektionsprinzips besteht darin, daß es die Wunderwelt der Anpassungen erklärt ohne Zuhilfenahme teleologischer Kräfte. Es erklärt sie rein mechanisch aus den in der Natur herrschenden Gesetzen. Wir

verstehen durch dieselbe, wie das Auge eines Vogels oder eines Menschen im Laufe langer Zeiten durch Summation kleiner Verbesserungen entstehen konnte, ohne daß ein intelligenter Schöpfer auf jeder Stufe einzugreifen brauchte. Wir verstehen auch andererseits, warum alle Anpassungen nicht vollkommen, sondern verbesserungsfähig sind, und warum in einem Organismus neben den Anpassungen auch unzweckmäßige und indifferente Bildungen vorhanden sein können. Speziell die Mißbildungen, Krankheiten und rudimentären Organe sind vom teleologischen Standpunkt aus nicht verständlich. Die Selektion aber kann solche Organismen, welche neben gewissen Fehlern große Vorzüge besitzen, wegen der letzteren erhalten. Ist z. B. ein Parasit außerordentlich fruchtbar, so wird er sich trotz schlechter oder fehlender Sehorgane im Kampf ums Dasein halten können.

Das Selektionsprinzip ist so einfach und so einleuchtend, daß man meinen sollte, es müßte jeden Naturforscher befriedigen. Trotzdem oder vielleicht gerade wegen dieses Umstandes, hat es an Angriffen nicht gefehlt. Sie beruhen vielfach auf Mißverständnissen, so z. B. wenn dem Darwinismus vorgeworfen wird, er könne nicht alle biologischen Verhältnisse erklären. Der Darwinismus nimmt die Variabilität und die Vererbung als gegebene Tatsache hin, und daher bleibt hier der Forschung noch ein weites Feld. Richtig ist natürlich, daß die Selektion keine Variationen erzeugt, daß sie also nicht die Urquelle des phyletischen Fortschrittes ist. Trotzdem ist es aber verkehrt, wenn man ihr jede positive Wirkung abstreitet, und sie als ein ausschließlich negatives Hilfsprinzip bezeichnet. Dadurch, daß sie aus einer Generation viele Variationsrichtungen ausmerzt, und nur bestimmte erhält, drückt sie der ganzen nächsten Generation ihren Stempel auf. Sie wirkt ebenso positiv, wie ein Sieb, welches große Körner von kleinen scheidet oder wie ein Examen, welches fähige und unfähige Köpfe sondert. Eine gewisse Berechtigung haben die Einwände, daß erstens kleinste Variationen nicht über Sein oder Nichtsein entscheiden können und daß es schwer zu verstehen ist, daß mehrere zufällige Variationen gleichzeitig in solcher Kombination auftreten können, um eine Verbesserung an verschiedenen Organen, welche aufeinander angewiesen sind, zu bewirken (Koaptationsproblem). Der erste Einwand erledigt sich damit, daß der Darwinismus nicht mit „infinitesimalen" Variationen rechnet, sondern nur mit „selektionswertigen" Veränderungen. Dazu genügen, wie die Erfahrung immer wieder bestätigt, häufig schon sehr kleine Variationen. Bei der Leistungsfähigkeit der Organe, bei der Widerstandskraft gegen Krankheiten und bei der Fruchtbarkeit spielen sehr oft kleine Unterschiede eine große Rolle, denn der Kampf zwischen zwei Konkurrenten entscheidet sich häufig erst nach langem Ringen. Bei dem Koaptationsproblem denkt man z. B. daran, daß in dem Maße wie der Hals der Giraffe sich verlängerte, auch die Halsmuskeln, die Beinknochen und Beinmuskeln und viele andere Teile sich vergrößern mußten. Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man lange Zeiträume und langsame Veränderungen annimmt, und sie wird auch sehr gemildert, wenn man eine Vererbung von Somationen zugibt.

5. Die Neodarwinisten bestreiten eine Vererbung erworbener Eigenschaften und Weismann hat durch seine scharfsinnige Kritik gezeigt, daß jedenfalls Verletzungen nicht vererbt werden und daß eine plausible Erklärung dafür fehlt, wie die somativen Reize bis zum Keimplasma der Geschlechtszellen vordringen und hier gleichsinnige Veränderungen hervorrufen können. Die Fischerschen Versuche am Bärenspinner (Fig. 1) haben aber gezeigt, daß eine solche Weiterleitung möglich ist, denn der Kältereiz hat die Flügel des Schmetterlinges und diejenigen einer Anzahl seiner Nachkommen in derselben Weise umgeändert. Damit ist die Möglichkeit einer Vererbung von Somationen erwiesen und manche Versuche von Kammerer (s. Variabilität) lassen sich in demselben Sinne deuten. Bei den Fischerschen Versuchen ist das prinzipiell Wichtige, daß derselbe Reiz an der Peripherie des Körpers (Flügel) und in den Keimzellen gleichsinnige Veränderungen erzeugen kann. Wenn ein Temperaturreiz dies vermag, so ist anzunehmen, daß jede andere Reizqualität (Gebrauch, Nichtgebrauch) unter Umständen sich ebenso verhalten kann. Wenn nun in sehr vielen Fällen eine Vererbung einer Gebrauchswirkung nicht zu beobachten ist (das Kind eines Schmiedes bekommt z. B. nicht stärkere Muskeln, als das eines Gelehrten), so wird man annehmen dürfen, daß quantitative Unterschiede zwischen der somatischen Aenderung und derjenigen des Keimplasmas bestehen. Der Reiz wirkt auf die Erbsubstanz in sehr abgeschwächter Weise ein und erst, wenn er durch lange Zeit hindurch bei vielen Generationen in derselben Weise sich wiederholt und summiert hat, tritt er auch äußerlich deutlich hervor.

So sehr de Vries auf dem Gebiet der Vererbungslehre mit größtem Erfolg tätig gewesen ist, so wenig hat seine „Mutationstheorie" die theoretischen Fragen der Abstammungslehre gefördert. Er hat sogar dadurch, daß er das Wort Fluktuation in ganz anderem Sinne brauchte als Darwin, näm-

lich für nichterbliche Merkmale, und daher behaupten konnte, eine Selektion von Fluktuationen habe nie Erfolg, Wasser auf die Mühle der Gegner der Abstammungslehre geleitet, und sie alle berufen sich mit Zitaten auf ihn. Daß de Vries im Grunde strenger Selektionist und Nachfolger von Weismann ist, liegt natürlich für alle, welche sein Hauptwerk gelesen haben, klar auf der Hand. Die Ansichten von de Vries sind auch insofern verfehlt, als die Oenothera lamarkkiana sich mit größter Wahrscheinlichkeit als ein Polyhybrid entpuppt hat, dessen eigenartiges Verhalten zurzeit ohne Parallele dasteht und daher als Grundlage für die Abstammungslehre so ungeeignet wie möglich ist. Seine Betonung, daß jede Evolution sich in diskontinuierlichen Variationen äußert, ändert aber nichts an der Tatsache, daß die phyletische Entwickelung in erster Linie mit sehr kleinen äußerlich kontinuierlich erscheinenden Veränderungen arbeitet, so wie Darwin es behauptet hatte. Immerhin hat de Vries durch seine extremen Anschauungen dazu beigetragen, die Erkenntnis zu beschleunigen, daß hier keine wirklichen Gegensätze vorliegen.

6. Nägeli war, wie es scheint, der erste Naturforscher, welcher die so außerordentlich fruchtbare Idee des Keimplasmas (Idioplasma) als Summe der für eine Art charakteristischen Erbanlagen faßte und theoretisch bearbeitete. Auch er kam wie Weismann von diesem Gedanken aus zu einer Ablehnung der Vererbung von Somationen. Statt durch Selektion suchte er die Anpassung durch ein schwer verständliches „Vervollkommnungsprinzip“ zu erklären, von dem er selbst behauptete, daß es mechanisch gedacht sei.

7. Unter dem Sammelnamen Vitalismus vereinigen sich zurzeit alle Gegner einer chemisch-physikalischen Beurteilung der Lebewesen. Unter Führung von Driesch proklamieren sie eine „Eigengesetzlichkeit“ (Autonomie) der Organismen, welche die chemisch-physikalischen Kräfte zwar zu benutzen vermag, aber grundsätzlich von diesen verschieden sein soll. Danach müßten also zwei Gesetzlichkeiten in einem Organismus herrschen, die vitalistische und die mechanistische, was der Erfahrung widerspricht, daß alles organische Geschehen eindeutig ist. Ein Organismus kann in einer bestimmten Situation nicht einmal so und einmal so reagieren, sondern es gibt für ihn wie bei anorganischen Vorgängen nur eine Reaktionsmöglichkeit. Es kann für den Vitalismus auch nicht einnehmen, daß seine Hauptvertreter sich als Ursache der Autonomie auf mystische Prinzipien berufen, hier aber sehr verschiedene Meinungen verfechten („Entelechie“ von Driesch, „Dominanten“ unter Führung einer „Kosmischen Intelligenz“ bei Reinke, Lebensprinzip bei E. v. Hartmann).

Literatur. I. Allgemeine Schriften: ***Abel, Brauer usw.***, *Abstammungslehre. 12 Vorträge gehalten in München. Jena 1911.* — ***L. Cuénot***, *La genèse des espèces animales. Paris 1911.* — ***Ch. Darwin***, *Entstehung der Arten. 6. Aufl.* — ***Derselbe***, *Abstammung des Menschen und geschlechtliche Zuchtwahl. 4. Aufl.* — ***H. De Vries***, *Mutationstheorie. 2 Bde. Leipzig 1901 bis 1903.* — ***Derselbe***, *Arten und Varietäten. Berlin 1906.* — ***Th. Eimer***, *Entstehung der Arten, Jena 1888.* — ***Derselbe***, *Orthogenesis der Schmetterlinge, Leipzig 1897.* — ***K. Günther***, *Darwinismus und Probleme des Lebens. Freiburg i. B. 1904.* — ***Derselbe***, *Vom Urtier zum Menschen. Stuttgart 1909.* — ***E. Haeckel***, *Generelle Morphologie. 2 Bde. Berlin 1866. Neudruck. Berlin 1906.* — ***Derselbe***, *Natürliche Schöpfungsgeschichte. 10. Aufl., 2 Bde.* — ***V. Kellogg***, *Darwinism today. New York 1907.* — ***J. P. Lotsy***, *Vorlesungen über Deszendenztheorien. Jena 1906.* — ***W. Leche***, *Der Mensch, sein Ursprung und seine Entwickelung. Jena 1911.* — ***C. v. Nägeli***, *Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre. München 1884.* — ***H. F. Osborn***, *From the Greeks to Darwin. London, New York 1895.* — ***L. Plate***, *Der gegenwärtige Stand der Abstammungslehre. Leipzig 1909.* — ***K. C. Schneider***, *Einführung in die Deszendenztheorie. 2. Aufl. Jena 1911.* — ***A. Weismann***, *Vorträge über Deszendenztheorie. 2. Aufl. Jena 1904.* — II. Schriften der ganzen und halben Gegner der Abstammungslehre: ***A. Fleischmann***, *Die Deszendenztheorie. Leipzig 1901. Vgl. dazu die Kritik von L. Plate, Ein moderner Gegner der Deszendenzlehre. Biol. Zentralbl. 21, 1901.* — ***Derselbe***, *Die Darwinsche Theorie. Leipzig 1903. Vgl. dazu die Kritik von L. Plate, Biol. Zentralbl. 23, 1903.* — ***E. Wasmann***, *Die moderne Biologie und die Entwickelungstheorie. Freiburg i. B. 1904.* — ***Derselbe***, *Der Kampf um das Entwickelungsproblem in Berlin. Freiburg i. B. 1907. Gegenschrift zu L. Plate, Ultramontane Weltanschauung und moderne Lebenskunde, Orthodoxie und Monismus. Jena 1907.* — III. Ueber Artbegriff: ***L. Döderlein***, *Ueber die Beziehungen nahverwandter Formen zueinander. Zeitschr. f. Morphol. u. Anthropol. 4, 1902.* — IV. Variabilität, Polymorphismus: ***W. Bateson***, *Materials for the study of variation. London 1894.* — ***Ch. Darwin***, *Variieren d. Tiere und Pflanzen im Zustande der Domestikation. 2 Bde.* — ***E. Fischer***, *Experimentelle Untersuchungen über die Vererbung erworbener Eigenschaften. Allg. Zeitschr. f. Entomologie 6, 1901.* — ***R. Lauterborn***, *Der Formenkreis von Anuraea cochlearis. Verh. nat. med. Ver. Heidelberg 1901 bis 1904.* — ***D. Rosa***, *Die progressive Reduktion der Variabilität. Jena 1903. Deutsch v. Borshard. Vgl. dazu L. Plate, Gibt es ein Gesetz der progressiven Reduktion der Variabilität? Arch. f. Rassenbiol. 1, 1904.* — ***W. Tower***, *An investigation of evolution in Chrysomelid beetles of the genus Leptinotarsa. Carnegie Inst. Publ. 48, 1906.* — ***C. Wesenberg-Lund***, *Plankton Investigations of the Danish Lakes. Copenhagen 1908.* — V. Paläontologie: ***O.***

Abel, *Paläobiologie.* — **C. Depéret**, *Die Umbildung der Tierwelt. Stuttgart 1909.* — **K. Diener**, *Paläontologie und Abstammungslehre. Leipzig 1910.* — **F. Hilgendorf**, *Planorbis multiformis im Steinheimer Süßwasserkalk. Monatsber. Berl. Akad. Wiss. 1866.* — **G. Jaeckel**, *Verschiedene Wege phylogenetischer Entwickelung. Jena 1902. Vgl. dazu die Kritik: L. Plate, Deszendenztheoretische Streitfragen. Biol. Zentralblatt 23, 1903.* — **M. und Paul Neumayr**, *Die Kongerien- und Paludinenschichten Westslawoniens. Abh. geol. Reichsanstalt Wien 7, 1875.* — **H. F. Osborn**, *Alte und neue Probleme der Phylogenese. Ergeb. Anat. Entw. 3, 1893.* — VI. Vergleichende Anatomie und rudimentäre Organe: **O. Bütschli**, *Vorlesungen über vergleichende Anatomie. Leipzig 1910 (noch nicht vollendet).* — **W. Schimkewitsch**, *Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere. Stuttgart 1910.* — **R. Wiedersheim**, *Der Bau des Menschen als Zeugnis für seine Vergangenheit. 4. Aufl.* — VII. Embryologie: **E. Haeckel**, *Anthropogenie.* — **O. Hertwig**, *Elemente der Entwickelungslehre. 4. Aufl. Jena 1910.* — **Korschelt-Heider**, *Lehrbuch der vergleichenden Entwickelungsgeschichte der wirbellosen Tiere. Jena.* — VIII. Tiergeographie: **J. Gulick**, *Evolution, racial and habitudinal. Carnegie Publ. 1905 (Achatinellen).* — **K. Jordan**, *Der Gegensatz zwischen geographischer und nichtgeographischer Variation. Zeitschr. f. wissenschaftliche Zoologie 83, 1905.* — **L. Plate**, *Die Variabilität und Artbildung nach dem Prinzip der geographischen Formenketten bei den Cerion-Landschnecken der Bahamas. Arch. f. Rassenbiologie 4, 1907.* — **M. Wagner**, *Entstehung der Arten durch räumliche Sonderung. Basel 1889.* — IX. Veränderte Lebensweise: **M. v. Chauvin**, *Verwandlungsfähigkeit des mex. Axolotl. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie 41, 1885.* — **P. Kammerer**, *Verwandtschaftsverhältnisse von Salamandra atra und maculosa. Arch. f. Entwmech. 17, 1904.* — X. Theorien der Abstammungslehre. *Lamarckismus:* **E. Cope**, *The primary factors of organic evolution. Chicago 1896.* — **Th. Eimer**, *Orthogenesis der Schmetterlinge. Leipzig 1897.* — **E. Fischer**, *Experimentelle Untersuchungen über die Vererbung erworbener Eigenschaften. Allgem. Zeitschr. f. Entomol. 6, 1901.* — **J. Lamarck**, *Zoologische Philosophie. Deutsch von A. Lang. Jena 1876.* — **R. Semon**, *Die Mneme. 3. Aufl. Leipzig 1911.* — *Neolamarckismus:* **R. Francé**, *Pflanzenpsychologie. Stuttgart 1909.* — **O. Prochnow**, *Erklärungswert des Darwinismus und Neolamarckismus. Berlin 1907.* — **A. Wagner**, *Der neue Kurs in der Biologie. Stuttgart 1907.* — *Selektionsprinzip:* **C. Detto**, *Theorie der direkten Anpassung. Jena 1904.* — **E. v. Hartmann**, *Wahrheit und Irrtum im Darwinismus 1875.* — **L. Plate**, *Selektionsprinzip und Probleme der Artbildung. 3. Aufl. Leipzig 1908.* — **E. Poulton**, *Nat. selection the cause of mimetic resemblances. J. Linn. Soc. London (Zool.) 26, 1898.* — **G. Romanes**, *Darwin und nach Darwin. 3 Bde. Leipzig 1892 bis 1897.* — **A. R. Wallace**, *Darwinism. London 1889.* — **Derselbe**, *Contrib. to the Theory of nat. selection. London 1870.* — **A. Weismann**, *Die Selektionstheorie. Jena 1909.* — *Vitalismus:* **H. Driesch**, *Philosophie des Organischen. 2 Bde. Leipzig 1909.* — **A. Pauly**, *Darwinismus und Lamarckismus. München 1905.* — **G. Wolff**, *Mechanismus und Vitalismus. 2. Aufl. Leipzig 1906.*

L. Plate.

Deville

Henry Sainte Claire.

Geboren am 18. März 1818 auf St. Thomas (Antillen), gestorben am 1. Juli 1881 zu Boulogne/Seine. Er war seit 1851 Professor der Chemie an der École normale und an der Sorbonne. Seine wichtigsten Untersuchungen gehören der anorganischen Chemie an. Von seinem Lehrer Friedrich Wöhler beeinflußt, hat er zum Teil mit ihm gemeinschaftlich Studien über Bor, Titan, Silicium, Platin und Platinmetalle, über Niobium und Verbindungen aller dieser Elemente veröffentlicht, meist in den Comptes rendus. Als Frucht seiner Versuche, die Darstellung des Aluminiums zu verbessern, erschien seine Schrift „De l'aluminium, ses propriétés, sa fabrication es ses applications" (1859). Technisch bedeutsam waren Devilles mit Debray ausgeführten Arbeiten über die Darstellung des Sauerstoffs. Für die physikalische Chemie, die damals noch in den Kinderschuhen steckte, waren seine mit L. Troost ausgeführten Untersuchungen über Dissoziation von Gasen und Dämpfen, wie von Wasserdampf, Ammoniak, Kohlensäure, Chlorammonium, von größter Bedeutung (vgl. seine „Leçons sur la dissociation"; diesen Namen schuf Deville). Zu seiner Erinnerung hat Dumas im Jahre 1885 eine schöne Gedächtnisschrift veröffentlicht.

E. von Meyer.

Devonische Formation.

1. Name und Allgemeines. 2. Petrographischer Charakter. 3. Paläontologischer Charakter. 4. Allgemeine Gliederung. 5. Verbreitung.: a) Die eurasiatische Provinz. Das Unterdevon. Das Mitteldevon. Das Oberdevon. b) Die nordatlantische Provinz. c) Die nordamerikanische Provinz. d) Die südandine Provinz. 6) Nutzbare Minerale und Gesteine.

1. Name und Allgemeines. Die devonische Formation ist ein Teil derjenigen Schichtenfolge, für die A. G. Werner die Bezeichnung „Uebergangsgebirge" gebrauchte, und für die H. v. Dechen in seiner deutschen Bearbeitung von de la Bêches „Handbuch der Geognosie" den Namen Grauwackengebirge einführte.

Der Name „devonische Formation" rührt von Sedgwick und Murchison her, die mit ihm 1839 eine aus schiefrigen, sandigen und kalkigen Gesteinen bestehende Schichtenfolge in Devonshire und Cornwall

belegten, deren paläontologische Selbständigkeit bezw. Verschiedenheit vom Silur durch Lonsdale festgestellt war. Da sich aber die Kenntnis der devonischen Formation in der Folge nur in geringem Maße an die englischen Vorkommen knüpft, vielmehr ganz vorwiegend von der Untersuchung im Rheingebiete abhängig wurde, wo das europäische Devon am besten entwickelt ist, so wurde auch der Name „Rheinisches System“

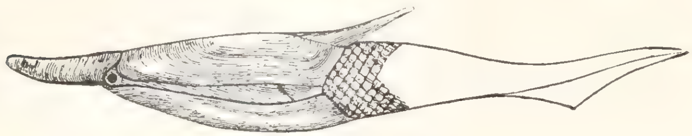


Fig. 1. Pteraspis.

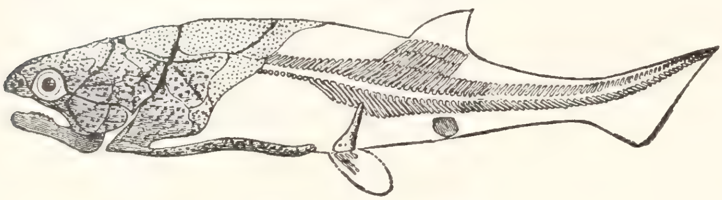


Fig. 2. Coccosteus.

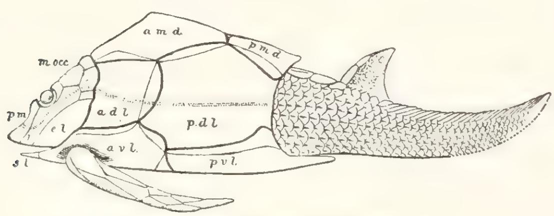


Fig. 3. Pterichtys.

angewandt, besonders von den Brüdern Sandberger, während A. Dumont 1841 unter seinem Terrain rhenan nur das Unterdevon verstanden hatte. Der Vorschlag der Brüder Sandberger konnte aus Gründen der Priorität keinen Anklang finden, und der Name Devon ist daher heute ausnahmslos im Gebrauch.

2. Petrographischer Charakter. Der allgemeine petrographische Habitus des Devon ist über die ganze Erde ziemlich gleichartig. Verbreitet sind Tonschiefer, oft als Dachschiefer ausgebildet, Sandsteine, Quarzite und namentlich die Gesteine, für die in Deutschland der Verlegenheitsname „Grauwacke“ gebräuchlich ist. Zum Teil sind dies polymikte Sandsteine, meist aber Zwischenformen zwischen Schiefern und Sandsteinen, d. h. undeutlich und uneben spaltende schieferig-sandig-glimmerige Gesteine. — Kalksteine sind häufig, sowohl dickbankige, meist grau gefärbte, als auch undeutlich geschichtete bis ungeschichtete, also echte Riffkalke. Besonders bezeichnend sind rote und graue Knollen- und Flaserkalke. Verbreitet sind ferner Kalkknollenschiefer und Mergelschiefer mit Uebergängen in Kalke. So unterscheidet sich das Devon petrographisch nicht erheblich vom Silur, doch tritt das kalkige Element stärker hervor.

3. Paläontologischer Charakter. Die devonische Lebewelt gleicht noch sehr der vorhergehenden silurischen, zeigt aber einige wichtige höhere Entwicklungsstufen. Dies gilt besonders von den Wirbeltieren, den Fischen, die eine Fülle von z. T. recht absonderlichen Formen hervorbringen, unter denen die Placodermen besonders auffallen (Cephalaspis, Pteraspis (Fig. 1), Bothryolepsis, Pterichtys (Fig. 3) usw.). Daneben erscheinen Crossopterygier (Holoptychius, Osteolepis usw.) und Dipnoer (Dipterus), zu denen nach Cope auch Coccosteus (Fig. 2) gehört.

Unter den Gliedertieren zeigen die Trilobiten noch ziemliche Mannigfaltigkeit, die aber nach der oberen Grenze der Formation stark abnimmt, so daß an dieser selbst nur dürftige Ueberbleibsel vorhanden sind. Wichtig sind die Gattungen Homalonotus (besonders im Unterdevon), Phacops mit Dalmanites und Cryphaeus, Proetus und Bronteus, während Harpes, Cyphaspis, Acidaspis, Cheirurus, Lichas u. a. eine weniger bedeutende Rolle spielen. Von den Cephalopoden erscheinen die Ammonitiden mit primitiven Merkmalen, mit einfachen, nicht zerschlitzten Lobenlinien und Nautilus-artiger Mündung, die Goniatiten, zeigen aber eine reiche Entwicklung. Wichtig sind die Gattungen Anarcestes (Fig. 10), Aphyllites (Fig. 13), Tornoceras, Chiloceras, Manticoceras (Fig. 15), Beloceras, Sporadoceras, Pharciceras, Meneceras u. a. m. Alle diese Gattungen sind auf das Devon beschränkt, ebenso die Clymenien, Ammonitiden mit innerem Sipho (Fig. 16). — Die Nautileen entwickeln eine Anzahl charakteristischer Typen wie Cranoceras, Kophinoceras, Hercoceras, während Orthoceras, Gompho-

ceras, Phragmoceras, Sphyradoceras u. a. m. aus dem Silur herüberreichen.

Unter den Gasteropoden zeichnen sich Pleurotomaria, Murchisonia und Platyceras, unter den Zweischalern die Aviculiden, Cardioliden und viele taxodonte Gruppen durch Häufigkeit und Mannigfaltigkeit aus. Von den Brachiopoden fallen besonders die langflügeligen Spiriferen auf (Fig. 5, 7, 9, 14). Durch Häufigkeit ausgezeichnet ist Atrypa in vielen Arten. Typisch devonische Gattungen sind Stringocephalus (Fig. 11), Uncites, Rensselaeria, Tropidoleptus (Fig. 6) u. a. Die Terebratuliden erscheinen zum erstenmal (Meganteris, Dielasma). Unter den zahlreich auftretenden Crinoiden sind besonders wichtig die Gattungen Cupressocrinus (Fig. 12), Melocrinus, Hexacrinus und Cyathocrinus. Bemerkenswert ist die reiche Seestern-Fauna. Von den Korallen erreichen die Cyathophylliden und Cystiphylliden den Höhepunkt ihrer Entwicklung. Wichtige Gattungen sind ferner Calceola (Fig. 8), Phillipsastraea und Pleurodictyum. Massenhaft treten tabulate Korallen auf, oft gesteinsbildend, besonders Favosites und Alveolites, ebenso Stromatoporiden.

Spongien und Protozoen sind bisher nur in wenigen Formen bekannt geworden.

Die Flora ist arm, von Pteridophyten treten Rhodea, Palaeopteris und Sphenopteris auf, ferner Lepidodendron und Archaeocalamites.

4. Allgemeine Gliederung des Devon. Das Devon zeigt in seinen verschiedenen Verbreitungsbezirken solche Verschiedenheiten in Aufbau und Fossilführung und der auf diese gegründeten Gliederung, daß sich kein für die ganze Erde gültiges spezielleres Schema aufstellen läßt.

Nur lassen sich überall, wo eine vollständige Entwicklung vorhanden ist, drei Hauptabteilungen — Stockwerke — unterscheiden, die auch überall ganz oder doch nahezu homotax zu sein scheinen.

In Deutschland werden diese Hauptabteilungen allgemein als Unter-, Mittel- und Oberdevon bezeichnet, während in Amerika neuerdings die Namen Palaeo-, Meso- und Neodevonic, in Frankreich die Bezeichnungen Éo-, Méso- und Néodévonien angewandt werden.

5. Verbreitung. Die Unterschiede des Devon in seinen verschiedenen Verbreitungsbezirken lassen mehrere „Provinzen" erkennen die dauernd oder zeitweise durch Landmassen getrennt waren, in denen daher die Entwicklung der Lebewelt ihren besonderen Weg ging, wenn auch unter Beibehaltung des einheitlichen Gesamtcharakters. Zeitweise traten Verbindungen benachbarter Meere ein, die eine Einwanderung zur Folge hatte.

E. Kaiser (Geologische Formationskunde IV. Aufl. S. 181) hat drei solcher devonischen Meeresprovinzen unterschieden: 1. die eurasiatische, 2. die nordamerikanische und 3. die antarktische, die man auch in Anlehnung an die geographische Gliederung der Jura-Formation die südandine nennen kann. Es erscheint auch zweckmäßig als 4. eine nordatlantische Provinz abzutrennen, für die Gebiete des Alten roten Sandsteines.

5a) Die eurasiatische Provinz. 1. Verbreitung. In Europa ist das Devon besonders in den alten karbonischen Ketten, dem armorikanischen und besonders dem variscischen Bogen verbreitet. In letzterer bildet es ansehnliche Teile von Cornvall und Devonshire, ragt in einigen eng begrenzten Inseln im Boulonnais aus jüngerer Decke empor und setzt vor allem den größten Teil des rheinischen Schiefergebirges zusammen, die Ardennen und ihr Vorland, die Eifel, den Hunsrück, den Taunus, den Westerwald und das Sauerländische Gebirge. Geringe Vorkommen liegen in den Vogesen (Breuschtal), während die im nördlichen Schwarzwald (Gaggenau) und Odenwald zweifelhaft sind. — Devonisch ist der größte Teil des Harzes, ansehnliche Gebiete des ostthüringischen und vogtländischen Schiefergebirges und des Fichtelgebirges. Im Sudetensystem spielt das Devon eine geringe Rolle, (Ebersdorf, Würbenthal usw.) und tritt auch im Vorlande der Hauptketten in engbegrenzten Gebieten an die Oberfläche (Oberkunzendorf). Im nördlichen Vorlande der Karpathen liegen isolierte Vorkommen in der Gegend von Krakau, und am Aufbau des polnischen Mittelgebirges (Lysa Gora) nimmt das Devon erheblichen Anteil.

Im armorikanischen Bogen tritt das Devon gegen ältere Schichten mehr zurück. Ihm gehören die Vorkommen der Normandie und Bretagne an.

Von besonderer Bedeutung durch den großen Fossilreichtum und die Entwicklung ist das Devon in Böhmen, wo es zwischen Prag und Beraun die inneren Teile der böhmischen „Silurmulde" bildet. — In den Faltenzügen der Ostalpen ist vollständig entwickeltes Devon besonders in Kärnthen, in der Umgebung des Wolayer Sees, weniger vollständiges bei Graz vorhanden. In den Westalpen spielt es eine untergeordnete Rolle. In Südfrankreich beteiligt es sich wesentlich am Aufbau der Montagne noire und der Höhen in der Umgebung von Montpellier (Cabrières). In den Pyrenäen ist es in allen seinen Abteilungen bekannt, und ist

in Asturien und Catalonien weit verbreitet. Auch in der Sierra Morena ist fossilreiches Devon, besonders oberes, bekannt. Devon in typisch eurasiatischer Ausbildung ist neuerdings im Atlas und den südlichen Teilen der Sahara bekannt geworden.

In Osteuropa bedeckt ungefaltetes Mittel- und Oberdevon weite Flächen in den russischen Gouvernements Orel, Woronesch und Nowgorod. Am Westabhang des Ural liegt vollständig entwickeltes Devon in ansehnlicher Verbreitung in Falten, während es in den Ketten des Timan nur vom Mitteldevon an erscheint, wie in Zentralrußland. In Sibirien und auf den neusibirischen Inseln ragt es an vielen Stellen aus jüngerer Decke hervor und liegt auch in den Falten des Altai. Aus Zentralasien kennt man Devon aus Turkestan und dem Tian Schan, aus Ostasien aus Japan und China, wo es aber noch wenig bekannt ist. Richthofen hat die mitgebrachten Versteinerungen in den Apotheken erworben, wo sie als Arzneimittel verkauft werden. — Aus Birma ist neuerdings eine typisch europäische, speziell mit der entsprechenden deutschen übereinstimmende Fauna bekannt geworden. — In Vorderasien endlich ist fossilreiches Oberdevon in Armenien und Kleinasien, Unterdevon am Bosporus vorhanden. — Zeitweise, im oberen Mitteldevon, reicht das eurasiatische Devonmeer bis nach Nordamerika, wo im Staate Manitoba (Canada) eine echte europäische Fauna einwandert.

Gliederung des eurasiatischen Devon. Es lassen sich zwei, durch Uebergänge verknüpfte Faciesausbildungen unterscheiden, die rheinische und die böhmische.

1. Das rheinische Devon. a) Das Unterdevon besteht fast ausschließlich aus klastischen Gesteinen, Schiefern, Sandsteinen, Grauwacken und Quarziten. Die Fossilien sind meist in einzelnen Lagen angehäuft, der Rest ist nahezu fossilfrei. Es wird in vier Stufen gegliedert:

1. Die Gedinne-Stufe, besonders im Ardennengebiet entwickelt, wo sie mit einem groben, seiner Unterlage diskordant auflagernden Transgressionskonglomerat beginnt, über dem grobe Arcosen und bunte Schiefer folgen. Fossilien sind äußerst selten, Spirifer Mercuri gilt als Leitfossil.

2. Die Siegen-Stufe zeigt bemerkenswerte Facies-Unterschiede. In Taunus und Hunsrück besteht sie unten aus Quarziten (Taunusquarzite), oben aus ebenspaltenden Tonschiefern (Hunsrückschiefern), die durch ihre reiche Seesternfauna bekannt sind. Im Siegerland, Eifel und Westerwald treten Schiefer und Grauwacken auf (Siegener Grauwacke). Im Ardennengebiet wird lokal die ganze Stufe durch ebene Tonschiefer vertreten (Schiefer von Alle), an anderen Stellen liegen an der Basis Quarzite, wie am Rhein (Grès d'Anor), darüber Grauwacken (Gr. v. Montigny), in Luxemburg ist die Ausbildung wie im Siegerland (Schichten von Bastogne und Houffalize). Hauptleitfossilien sind: Spirifer primaevus (Fig. 4) und Rensselaeria crassicosta.



Fig. 4. Spirifer primaevus Stein.

3. Die Coblenz-Stufe (Untere Coblenzschichten) ist den „Siegener Grauwacken" in der Gesteinsausbildung sehr ähnlich, örtlich mit weißen Quarziten. Verbreitet in Eifel (z. B. Gegend von Daun), Hintertaunus und Westerwald. Hauptleitfossilien Spirifer Hercyniae Gieb. (Fig. 5) und Tropidoleptus rhenanus Fr. (Fig. 6).

4. Die Ems-Stufe (Obere Coblenzschichten) ist den vorigen ebenfalls ähnlich in der Gesteinsausbildung. Am Rhein und der unteren Lahn liegt an der Basis ein mächtiger Quarzit (Coblenz-Quarzit). Hauptleitfossilien: Spirifer auriculatus und Spirifer paradoxus (Fig. 7).

Mit Ausnahme der Hunsrückschiefer ist das rheinische Unterdevon eine typisch

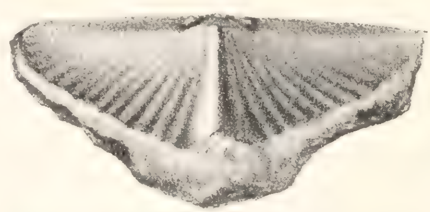


Fig. 5. Spirifer Hercyniae Gieb. Scupin.

neritische Ablagerung. Die reiche Fauna besteht wesentlich aus Brachiopoden und Zweischalern, neben denen Crinoiden, Gasteropoden und Trilobiten (Homalonotus) eine Rolle spielen. Cephalopoden treten zurück, Ammoniten fehlen.

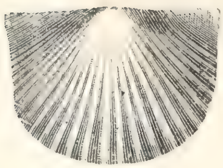


Fig. 6. Tropidoleptus carinatus var. rhenana.

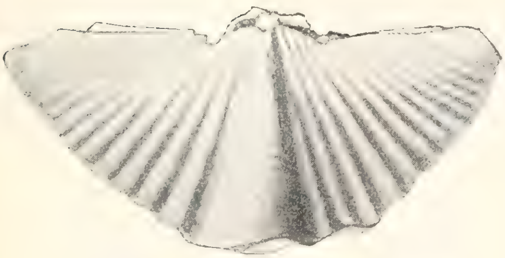


Fig. 7. Spirifer paradoxus.

Die gleiche Ausbildung zeigt das Unterdevon im Oberharz, wo nur die Ems-Stufe entwickelt ist (Kahleberg-Sandstein und Rammelsberg-Schichten). — In Süd-Devonshire und Cornwall ist ebenfalls das Unterdevon rheinisch ausgebildet, aber die Reihenfolge der Schichten hat sich wegen der verwickelten Lagerungsverhältnisse nicht feststellen lassen. Doch sind in neuerer Zeit die einzelnen Faunen nachgewiesen. Auch in der Bretagne ist das Unterdevon rheinisch entwickelt. Neben einem, weiterhin zu erwähnenden, liegt ein Unterschied darin, daß die Gedinne-Stufe (Schiefer von Plougastel) als Schiefer und Grauwacke ausgebildet ist, wie am Rhein die höheren Stufen, und in der Mayenne und Sarthe erscheinen in der Ems-Stufe Kalke, aber mit einer Fauna von rheinischem Habitus, wenn auch z. T. anderen Arten. — Auch das Unterdevon am Bosporus (Ems-Stufe) ist in reinischer Facies entwickelt.

2. Einen abweichenden Typ zeigt das Unterdevon in Böhmen, wo es ausschließlich aus Kalken besteht, besonders aus einem weißen Riffkalk (Konèpruser Kalk), der eine sehr reiche und mannigfaltige Fauna enthält, fast nur Arten, die der rheinischen Facies fehlen. Brachiopoden, Korallen, Zweischaler und Schnecken sind häufig neben Trilobiten, unter denen namentlich Harpes-Arten neben großen Bronteus auffallen, letztere örtlich gesteinsbildend werdend. Ammoniten fehlen. Die näheren Altersverhältnisse sind nicht ganz klar, auch scheint das Koněpruser Riff ins Mitteldevon hineinzureichen. — Daneben treten geschichtete, rote Crinoidenkalke auf (Slivenetzer Marmor). J. Barrande rechnete die genannten Schichten als Etage F_2 zu seinem Silur.

Die gleiche Ausbildung als einheitlicher fossilreicher Riffkalk, der ebenfalls in das Mitteldevon hinaufreicht, zeigt das Unterdevon in Kärnthen in der Gegend des Wolayer Sees.

3. Eine Mittelstellung zwischen der rheinischen und böhmischen Ausbildung zeigt das Unterdevon in der Bretagne, im Unterharz und am Westabhang des Ural. Zwischen klastischen Gesteinen von rheinischem Typus und z. T. mit dessen Fossilien, finden sich linsenförmige Einlagerungen von Kalksteinen mit der Fauna des Koněprus-Kalkes. In der Bretagne liegen sie im Niveau der Grauwacke von Le Faou, die dem rheinischen Coblenz entspricht (Kalk von Erbray). Im Harz in Schiefern, die unter dem der Ems-Stufe angehörigen Hauptquarzit liegen (bei Mägdesprung, Zorge usw.). — Neuerdings sind solche Kalkeinlagerungen mit Koněpruser Fauna auch im rheinischen Gebirge bei Marburg gefunden worden, und im Kellerwaldgebiet findet sich in kalkigen Grauwacken eine Fauna, die einige schwache Anklänge an die böhmische zeigt (Erbsloch bei Schönstein).

2. Das Mitteldevon. Im Mitteldevon erreicht die facielle Differenzierung einen hohen Grad. Im Rheingebiet, von dem wir auch hier wieder ausgehen, treffen wir im Westen, im Ardennengebiet und der Eifel eine ausgesprochen neritische Facies, kalkig-mergelige Gesteine mit Korallen, Brachiopoden und Crinoiden. Im südlichen Westfalen ist die Fossilführung die gleiche, doch treten hier auch sandige Gesteine verbreitet auf. Im Osten ist das Mitteldevon vorwiegend bathyal, mit reicher Ammonitenfauna und rasch wechselnder Gesteinsausbildung. Bezeichnend sind hier Decken von basischen Ergußgesteinen (Diabase) und deren Tuffe (Schalsteine). Beide Faciesbezirke sind nicht scharf geschieden und gelegentlich greift die bathyale Facies nach Westen, die neritische nach Osten über.

Das Mitteldevon gliedert sich in zwei Stufen.

1. Die Eifel-Stufe besteht im Westen aus mergeligen Schiefern und Kalken. Sie ist reich an Korallen (Cyathophyllum, Cystiphyllum, Actinocystis usw.). Nach der verbreiteten Calceola sandalina (Fig. 8) sind die Schichten in der Eifel als Calceola-Schichten bezeichnet worden.

Häufig und mannigfaltig sind Brachiopoden, unter denen als leitend Spirifer intermedius (Fig. 9) v. Schl. und ostiolatus genannt werden mögen. Auch Trilobiten, besonders Phacops-Arten, sind häufig.

Die normale bathyale Facies der Eifelstufe ist die als dachschieferartige Tonschiefer

mit Orthoceren (Orthoceras-Schiefer) und Ammonitiden, besonders Anarcestes lateseptatus (Fig. 10) und Aphyllites occultus, die Wissenbacher Schiefer (Ruppachtal, Gegend von Haiger, Berleburg usw.). Oft werden die Schiefer kalkig, pflegen dann massenhaft Tentaculiten und Styliolinen zu führen (Tentaculitenschiefer) und schließen Linsen von Knollenkalken ein, die eine reiche Fauna von Goniatiten und Trilobiten führen (Phacops, Bronteus, Proetus, Acidaspis usw.), durchweg andere Arten als in der neritischen Facies auftreten (Greifensteiner, Ballersbacher, Günteroder Kalk).

2. Die Givet-Stufe ist in dem westlichen, neritischen Gebiet kalkig. Dünnschichtige bis dickbankige und ungeschichtete Kalke bilden fast die ganze Stufe in Ardennen und Eifel (Eifelkalk, Givetkalk). Hauptleitfossil ist Stringocephalus Burtini (Fig. 11). Daneben tritt eine äußerst reiche Fauna von Crinoiden (Cupressocrinus (Fig. 12), Korallen (Cyathophyllum, Actinocystis, Endophyllum, Cystiphyllum, Favosites, Alveolites usw.), Brachiopoden (Spirifer undifer, Pentamerus biplicatus, Rhynchonella subcordiformis usw.) und Gasteropoden auf (Macrochilina, Murchisonia usw.).

Auf der rechten Rheinseite, im südlichen Westfalen, ist nur der obere Teil der Givet-Stufe als Kalk, oft als Riffkalk entwickelt (Elberfelder, Paffrather, Massenkalk), der, meist lokal, eine reiche Fauna enthält. Der untere Teil besteht aus Sandsteinen und Schiefern (Obere Lenne-Schiefer), die eine normale, wenn auch arme neritische Givet-Fauna führen. Auch im Lahngebiet erscheint die obere Givet-Stufe meist als Riffkalk (Villmarer Kalk), daneben treten dünnplattige bathyale Kalke und Roteisensteine auf, ebenso im Dillgebiet und im östlichen Westfalen. Diese bathyalen Schichten führen neben Stringocephalus besonders Ammoniten, Aphyllites inconstans Phill. (Fig.



b

Fig. 8. Calceola sandalina Lam.

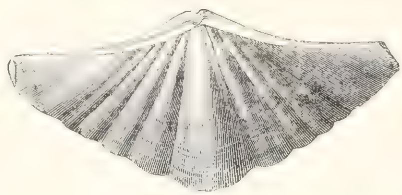


Fig. 9. Spirifer intermedius (speciosus).

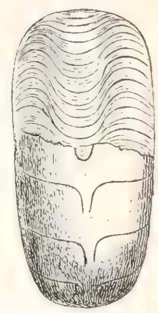


Fig. 10b.

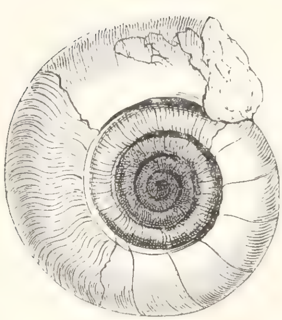


Fig. 10. Anarcestes lateseptatus Beyr.



Fig. 11. Stringocephalus Burtini Defr.

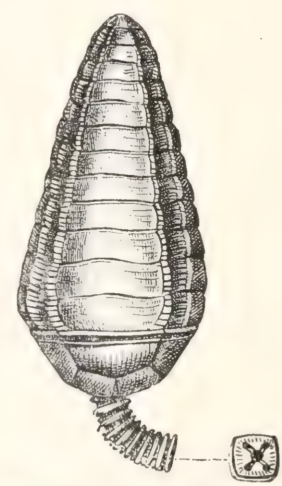


Fig. 12. Cupressocrinus crassus Gtdf.

13) und Maeneceras terebratum. Die untere Givet-Stufe besteht in diesen Gebieten vorwiegend aus Diabastuffen und Diabasdecken.



Fig. 13. Aphyllites inconstans Phill.

Im Harz ist das Mitteldevon in gleicher Weise entwickelt. Im Oberharz finden wir in der Eifelstufe Calceola-Schichten und Orthoceras- (Goslarer) Schiefer, hier übereinander liegend, letztere in die Givet-Stufe hinaufreichend, in der außerdem noch ammonitenführende Knollenkalke auftreten. In der Gegend von Elbingerode und am Grünsteinzuge treten Tuffe, Diabase und Roteisensteine auf, wie an der Dill und Diemel.

In Thüringen fehlt Unterdevon, das Mitteldevon besteht vorwiegend aus Tentaculitenschiefern.

Wichtig ist wieder Böhmen, doch sind hier noch manche Unklarheiten. Der Eifelstufe gehört die Hauptmasse des fossilreichen Mnenianer Kalkes an, mit Aphyllites occultus und einer reichen Trilobiten-Fauna, sowie die von Barrande als Etage G bezeichneten Kalke, die Braniker und Hluboceper Kalke, die z. T. reich an Goniatiten (Goniatites lateseptatus) sind. Der Givet-Stufe sind dagegen die schiefrig-sandigen Schichten der Etage H zuzurechnen (mit Stringocephalus und Aphyllites inconstans) und stellenweise häufigen eingeschwemmten Pflanzenresten (Schiefer von Srbsko und Hostim). Die verschiedenen Kalke scheinen sich gegenseitig vertreten zu können. Daß der Konèpruser Riffkalk ins Mitteldevon hinaufzureichen scheint, ist schon erwähnt.

Im zentralen Rußland beginnt die devonische Schichtenfolge, ebenso wie im Timan mit der Givet-Stufe. Diese ist neritisch, mergelig-kalkig. Hauptleitfossil ist Spirifer Anossofi und Rhynchonella Meyendorfi, zwei in Westeuropa fehlenden Formen.

Im Ural ist das Mitteldevon vollständig. Unten liegt die Eifel-Stufe mit Calceola, oben die Givet-Stufe mit Stringocephalus. Mächtige helle, dickschichtige Kalke vom Habitus des westeuropäischen Massenkalkes führen an der Bielaja den großen Pentamerus baschkiricus.

Interessant ist, daß in Hinterindien, in Burma, in neuerer Zeit neritische Ablagerungen der Eifel-Stufe bekannt geworden sind, die eine größere Zahl typischer Eifel-Fossilien geliefert haben.

3. Das Oberdevon des Rheingebietes behält im wesentlichen die im Mitteldevon herausgebildeten Faciesbezirke bei, im Westen (Ardennen, Eifel) ist es neritisch, im Osten bathyal, doch verschiebt sich die Grenze beider etwas nach Westen hin.

Gliederung in zwei Stufen: 1. Die Frasne-Stufe zeigt im Ardennengebiet einen petrographisch sehr wechselnden Aufbau aus kalkig-schiefrigen Gesteinen. Besonders auffallend sind mächtige, stockförmige Riffkalke von grauer, schwarzer und roter Farbe, die der blühenden belgischen Marmorindustrie das Hauptmaterial liefern. Fossilien sind häufig (Phillipsastraea, Spirifer Verneuili (Fig. 14), Rhynchonella cuboides).

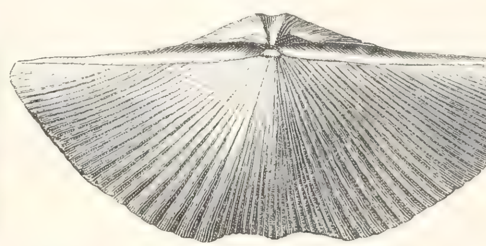


Fig. 14. Spirifer Verneuili Murch.

Nach Osten nehmen die Kalke ab. In der Eifel ist die Frasne-Stufe nur in der Gegend von Prüm vorhanden. Reicher entwickelt ist sie bei Aachen.

Die bathyale Ausbildung ist in Westfalen, Waldeck und Nassau verbreitet. Sie besteht aus milden Schiefern, roten, plattigen oder knolligen Kalken und Roteisensteinen mit vielen Ammoniten, daher Goniatiten-Kalke. Hauptleitfossil: Goniatites intumescens (Fig. 15). Merkwürdig ist eine dünne Lage tiefschwarzen Kalkes oder Schiefers mit Kalkknollen, der Kellwasserkalk, der trotz seiner oft 1 m nicht erreichenden Mächtigkeit über das ganze Gebiet verbreitet ist, und auch im Harz wiederkehrt.

2. Die Famenne-Stufe. Sie besteht in den westlichen neritischen Gebieten aus Kalkknollenschiefern und glimmerreichen Sandsteinen (Sandstein von Condroz). Beide

sind fossilreich und führen Brachiopoden und Zweischaler. Die bathyale Facies der östlichen Gebiete (Westfalen, Nassau) ist ähnlich, wie die Frasne-Stufe aus bunten Knollenkalken und Schiefern zusammengesetzt. Die letzteren sind oft erfüllt von kleinen Schalenkrebsen (Cypridinenschiefer). Die Kalke enthalten viele Arten der



Fig. 15. Manticoceras intumescens Beyr.

merkwürdigen Ammoniten-Gattung Clymenia (Fig. 16), die hier plötzlich in reicher Entwicklung erscheint und mit Schluß der Stufe verschwindet.

Eruptive Decken von Diabas und dessen Tuffe sind in der bathyalen Facies verbreitet, insbesondere schließt in Nassau das De-



Fig. 16. Clymenia undulata v. Mnstr.

von in der Regel mit einer mächtigen Diabasmandelsteindecke nach oben ab, dem Deckdiabas.

Auch im Oberdevon greift die bathyale Facies gelegentlich nach Westen, die neritische nach Osten hin über.

Die Vorkommen des Oberdevon im Harz und Thüringen schließen sich auf das engste an die geschilderten Vorkommen an. Im Oberharz ist das Oberdevon vorwiegend bathyal, doch weniger gut entwickelt, als am Rhein (Ockertalgebiet). Doch kommen in der Frasne-Stufe auch ansehnliche Stöcke von Riffkalken (Iberg bei Grund, Elbingerode) vor. In Böhmen fehlt Oberdevon. In den karnischen Alpen, am Woleyer See, reicht der mächtige Riffkalk vom Unterdevon durch das Mittel- ins Oberdevon hinein. Daneben finden sich Clymenien-Kalke.

Im zentralen Rußland ist die Frasne-Stufe fossilreich in neritischer Facies ausgebildet (Spirifer Verneuili), während im Timan nur die untere Partie neritisch, die obere dagegen bathyal ist, und aus dem ammonitenreichen Domanik besteht (Goniatites intumescens und viele andere Arten). — Im Ural sind beide Oberdevonstufen bathyal entwickelt als Goniatiten- und Clymenien-Kalke, doch tritt in der Frasne-Stufe auch Iberger Kalk mit Rhynchonella cuboides usw. auf.

Ansehnliche Flächen bedeckt flachgelagertes Devon in Nordafrika (Sahara). Unterdevonische Sandsteine führen im Fassili des Azdjer eurasiatische Brachiopoden und Zweischaler, mitteldevonische Ammoniten führende Schichten sind im Ahnet bekannt, wo auch neritisches Oberdevon mit Spirifer Verneuili vorkommt. Besonders aber ist im Gurara und bei Beni Abbes gefaltetes Oberdevon in bathyaler Facies fossilreich entwickelt, sowohl die Frasne-Stufe (Goniatites intumescens) als besonders die Famenne-Stufe, als Clymenien-Kalke.

5b) Die nordatlantische Provinz. Hier liegt das Devon, das mehrere tausend Meter mächtig wird, flach, und besteht vorwiegend aus roten und grauen, glimmerigen Sandsteinen mit tonigen Zwischenlagen. In England haben diese Ablagerungen den Namen Oldred Sandstone erhalten. Sie führen keinerlei marine Fossilien, die Sandsteine selbst sind fossilfrei. In den tonigen Lagen findet sich eine Fülle oft absonderlich gestalteter Fische, besonders Placodermen (Pterichtys, (Fig. 3) Cephalaspis, Pteraspis (Fig. 1), Bothryolepis), daneben treten Lungenfische auf (Coccosteus (Fig. 2), Dipterus,) und große Kruster (Eurypterus, Pterygotus). Pflanzenreste sind stellenweise häufig (Archaeopteris, Rhodea).

Wegen des vollständigen Fehlens mariner Fossilien und des Vorkommens von Lungenfischen wird der Oldred meist als eine Süßwasserablagerung betrachtet. Die Sandsteine sind auch als terrestrische, als Wüstenbildung, angesprochen worden.

Der alte rothe Sandstein beginnt in England, dicht nördlich der durch Süd-Devonshire und Cornwall ziehenden variscischen Ketten. Er findet sich auf der Nordseite des Bristol-Kanales in Südwales, Herefordshire und in den Mendips von Nord-Som-

merset. Verbreitet ist er in Schottland und auf den Orkney-Inseln, und findet sich auch in Island. Nach Nordwesten reicht er über den Atlantischen Ozean bis New Braunschweig und Neu-Schottland. Im Nordosten Europas findet sich der Old Red in den russischen Ostseeprovinzen, durch Kurland, Esthland über St. Petersburg hinaus bis an das weiße Meer. In der Mitte etwa schiebt sich hier eine Folge von mitteldevonischen marinen Kalken von eurasiatischem Typus ein.

5c) Die nordamerikanische Provinz. Devonische Ablagerungen sind in den Oststaaten der Union, besonders in New York, verbreitet, von wo sie sich bis an die Nordufer der großen Seen (Ontario) und bis Jova und Nebraska ausbreiten. Von hier zieht das Devon in breitem Streifen der Westküste parallel durch Britisch-Nordamerika bis zum Eismeer, vorwiegend die mittlere Abteilung enthaltend, die auch auf Banks-Land, König Karls-Land und den Parry-Inseln bekannt ist.

Das Unterdevon nimmt nur kleine Flächen in der Union ein, seine größte Ausdehnung erreicht das devonische Meer an der Grenze von Mittel- und Oberdevon, um später wieder erheblich eingeengt zu werden. — Der größte Teil Nordamerikas war zur Devonzeit Land. — Die Schichten liegen meist flach und sind fossilreich.

1. Das Unterdevon besteht aus den Helderberg- und Oriskany-Schichten, erstere vorwiegend kalkig, letztere sandig und durch große Brachiopoden (Rensselaeria) ausgezeichnet. Die Fauna zeigt nur geringe Verwandtschaft mit Eurasien und keine identischen Arten. Solche stellen sich aber in Ost-Kanada und Maine ein (Gaspé-Kalk). Hier hat demnach eine Einwanderung stattgefunden.

2. Das Mitteldevon ist wechselnd entwickelt, aus Sandsteinen an der Basis (Schohariegrit), Kalken (Onondaga), Schiefern (Marcellus) und Schiefern mit Kalken (Hamilton) in der angegebenen Reihenfolge.

Mit Ausnahme der Marcellus-Schiefer ist das ganze Mitteldevon, ebenso wie das Unterdevon, neritisch entwickelt, und enthält eine reiche, typisch amerikanische Fauna, die nur Anklänge an Eurasien zeigt. Bemerkenswert ist der im Hamilton (= Givet-Stufe) verbreitete Tropidoleptus carinatus, von der eurasiatischen, alt unterdevonischen Art nicht wesentlich verschieden. Marcellus hingegen ist bathyal. Styliolinen-Schiefer (Styliolina fissurella) sind verbreitet und die Ammoniten sind die der rheinischen Givet-Stufe (Aphyllites expansus = Vanuxemi). Hier hat demnach eine Verbindung mit Eurasien bestanden.

Im Gegensatz zu den Ver. Staaten treten im westlichen Kanada (Manitoba) Kalke mit eurasiatischer, neritischer Stringocephalen-Fauna auf.

3. Das Oberdevon (Tully-Kalk, Genessee-Schiefer, Portage- und Chemung-Schichten) zeigt große Facies-Differenzen, besonders im Portage. Sandige Schichten (Ithaca) mit einheimischer neritischer Fauna, kalkig-schiefrige Gesteine (Naples) mit der bathyalen Fauna der rheinischen Goniatiten-Kalke (Goniatites intumescens) und limnische oder brakische bunte, fossilarme, sandige Gesteine (Oneonta) treten nebeneinander auf. Das Chemung — dunkle Schiefer und Sandsteine — enthält neben vielen einheimischen auch zahlreiche eurasiatische neritische Formen (Spirifer Verneuili) und entspricht der rheinischen Famenne-Stufe.

5d) Die südandine Provinz (antarktische Provinz Kaysers) umfaßt Südamerika, die Falklandsinseln und Südafrika. Devon ist in Bolivien, Brasilien, Argentinien usw. verbreitet, aber noch wenig gekannt. Die Fauna ist fast überall eine sehr ähnliche und selbständige und zwar neritische. Leptocoelia flabellites und Vitulina pustulosa sind bezeichnend, neben Conularien. Fast nur Tropidoleptus carinatus ist mit Nordamerika und Eurasien gemeinsam. Nach einer von Kayser mitgeteilten Ansicht Clarkes gehört das ganze südamerikanische Devon mit geringen Ausnahmen (Ereré in Brasilien) älteren Unterdevonstufen an.

In Südafrika gehören die Bokkeveld-Schichten, die Leptocoelia und Vitulina führen, zur südandinen Provinz.

Auch in Australien findet sich neritisches Devon in Neu-Süd-Wales, Viktoria usw., ist aber noch nicht genauer bekannt, daher die Zurechnung zu einer der vorgenannten Provinzen unsicher ist. Neben eigenartigen Formen finden sich auch solche von eurasiatischem Typus (z. B. Spirifer Verneuli).

6. Nutzbare Minerale und Gesteine. 1. Dachschiefer sind besonders im Unterdevon verbreitet (Hunsrückschiefer) von Caub a. R., Gemünden i. Hunsrück, Münstermaifeld i. Eifel). Dem Mitteldevon gehören die Wissenbacher Dachschiefer an (Wissenbach, Ruppachtal, Weiltal in Nassau, Goslarer Schiefer im Harz).

2. Kalksteine. Die mitteldevonischen Kalke werden in großartigem Maßstab meist zur Mörtelbereitung abgebaut, z. B. in Devonshire, Südbelgien, Eifel, Westfalen, Harz, Böhmen (hier auch Unterdevon) usw.

3. Marmor. Viele Kalke eignen sich zur Verwendung als Marmor. Mitteldevonische Korallenkalke werden in Nassau (Villmar), Westfalen (Brilon), im Harz (Rübeland) gewonnen und verarbeitet. Ganz besonders aber liefern die roten und grauen oberdevonischen Riffkalke der hochent-

wickelten belgischen Marmorindustrie das Hauptmaterial, namentlich in der Gegend von Couvin, Philippeville usw. St. Anne, Florence, Rouge royal, Rouge belge sind einige der wichtigsten Marmorarten. — Zuweilen werden oberdevonische, meist rote Knollenkalke als Marmor verarbeitet (Marbre griotte der Pyrenäen, Elbersreuth usw. im Fichtelgebirge, früher auch im Sauerland).

4. Eisenerze. Rot- (und Braun-) Eisensteine sind im bathyalen Mittel- und Oberdevon in Form von Flözen (Schichten) verbreitet und von wirtschaftlicher Bedeutung. In Nassau (Weilburg, Wetzlar, Dillenburg), Westfalen (Briloner Gegend), im Harz (Grünsteinzug, Elbingerode), in Ostthüringen und Schlesien findet bezw. fand eine lebhafte Gewinnung derartiger Vorkommen statt. Unterdevonisch sind die bedeutenden stockförmigen Spat- und Brauneisenstein-Vorkommen von Bakal im Ural. Die altberühmten, schon von den Römern gewonnenen steirischen Spateisensteine von Eisenerz gehören nach Vacek zum Teil, nach Taffand ganz dem Unterdevon an.

Lager sulfidischer Erze finden sich im Sauerland (Schwefelkieslager von Meggen) und Harz, wo das altberühmte Schwefelkies und Kupferkies führende Lager des Rammelsberges bei Goslar im Mitteldevon liegt.

Verbreitet sind gangförmige Lagerstätten, die im Devon aufsetzen, also jünger als dieses sind. Insbesondere sind zu nennen die Spateisensteingänge des Siegerlandes, die Blei- und Zinkerzgänge der unteren Lahn (Emser Gegend) und des Hunsrück, sowie von Andreasberg im Harz. Auch die altberühmten Erzgänge des Oberharzes haben z. T. Devon als Nebengestein.

Durch metasomatische Prozesse aus devonischen Kalken entstandene Erzablagerungen sind nicht selten (Manganerze und Braunsteine der Lahn, Zinkerze von Iserlohn, Brauneisensteine im Harz (Iberg), Pyrite im Ural usw.).

Literatur *mit Ausnahme der meisten Spezialwerke.* ***E. Kayser****, Lehrbuch der Geologie. T. 2, 4. Aufl. 1911.* — ***E. Haug****, Traité de Géologie. II¹. Paris 1910.* — ***Römer-Frech****, Lethaea geognostica. Bd. 1.* — ***J. Gosselet****, L'Ardenne. Paris 1888.* — ***Sandberger****, Versteinerungen des rheinischen Schichtensystems in Nassau 1856.* — *Geolog. Karten 1:25000 aus Nassau, Westfalen und der Rheinprovinz und dem Harz. Herausgeg. v. d. Kgl. preuß. geolog. Landesanstalt, Berlin.* — ***Barrande****, Système silurien du centre de la Bohème (bis jetzt 29 Bde).* — ***Katzer****, Geologie von Böhmen 1892.* — ***Murchison, de Verneuil and de Kayserling****, Russia and the Ural Mountains 1845.* — ***Tschernyschew****, Mittel-, Ober- und Unterdevon am Westabhange des Ural 1885, 1887, 1893.* — ***J. Hall****, Geologie und Palaeontologie. Natural History of New York.*

E. Holzapfel.

Diagenese.

Ein Ausdruck, der ursprünglich von Gümbel angewendet wurde für die Entstehung der kristallinischen Struktur der ältesten Sedimente durch die bei der Sedimentation erfolgte Einwirkung von heißem oder überhitztem Wasser. Heute bezeichnet Diagenese die Umbildung der Sedimente, während oder nach der Ablagerung unter dem Einfluß entweder des Wassers ohne Aenderung des chemischen Bestandes, oder von Lösungen mit Aenderung des chemischen Bestandes (vgl. den Art. „Mineralbildung auf wässerigem Wege").

Diatomeae.

1. Morphologie. 2. Fortpflanzung. 3. Systematik. 4. Biologie.

Diatomeen (Bacillariaceen) sind durchweg einzellige Organismen, die von zwei verkieselten Schalen umschlossen werden und sich mittels ihrer braunen bis gelben Chromatophoren (Endochromplatten) autotroph zu ernähren vermögen.

1. Morphologie. Diatomeenzellen sind stets von 2 Schalen (valvae) umschlossen (Fig. 1), die wie Deckel und Schachtel übereinandergreifen: Oberschale (Epivalva), Unterschale (Hypovalva). Sie werden durch ansetzende Gürtelbänder (Pleurae) verlängert. Epivalva und Epipleura bilden zusammen die Epitheca, Hypovalva und Hypopleura die Hypotheca. Epitheca und Hypotheca können sich in Form und Zeichnung gleichen oder sie sind verschieden. Nach der jeweiligen Lage der Zelle unterscheidet man Schalenansicht und Gürtelansicht. Ein Wachstum der Zelle ist nur durch Verlängerung der Gürtelbänder oder durch Einfügung von Zwischenbändern (Copulae) möglich (Fig. 2), die sich zwischen Schale und Gürtelband einschieben. Zwischenbänder sind ringförmig oder schließen als Teilstücke eines Ringes schuppenförmig aneinander. Aus den Zwischenbändern können Membranlamellen in das Zellumen einwachsen, die als Septen den Zellraum fächern, wobei die einzelnen Fächer durch

symmetrisch liegende Oeffnungen in Verbindung bleiben.

Ueber die bei dem ungeheueren Formenreichtum schwierigen Symmetrie-

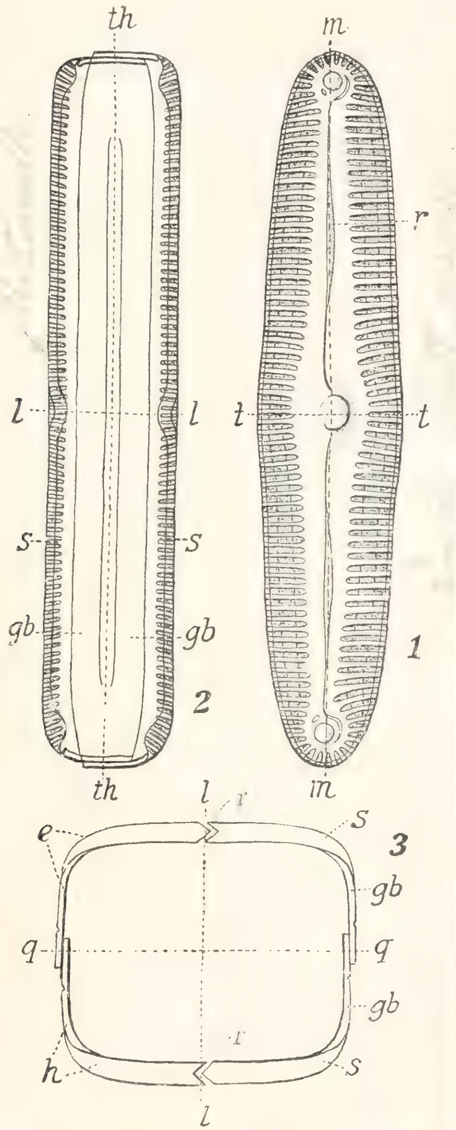


Fig. 1. Pinnularia viridis. 1 Schalenansicht, 2 Gürtelansicht, 3 Querschnitt. mm Medianlinie, r Raphe, tt Schalendurchmesser, ll Gürtel~~ansicht,~~ Durchmesser, gb Gürtelband, e Epitheka, h Hypotheka, th, qq Teilungsebene, s Schale.

verhältnisse sei auf die Literatur verwiesen. Schalen und Gürtelbänder aller Diatomeenzellen sind mit Skulpturen versehen, die aus mehr oder minder zarten Systemen von Punkten, Punktreihen, Poren, aufgesetzten Leisten und Kämmen bestehen. Sie sind zum Teil so schwer zu erkennen, daß Diatomeenschalen als Testobjekte zur Prüfung des Auflösungsvermögens von mikroskopischen Linsen Verwendung finden. Die Anordnung dieser Skulpturen in Verbindung mit den Umrißformen der Zellen dient zu einer Unterscheidung der Formen in die beiden Kreise der Pennatae,

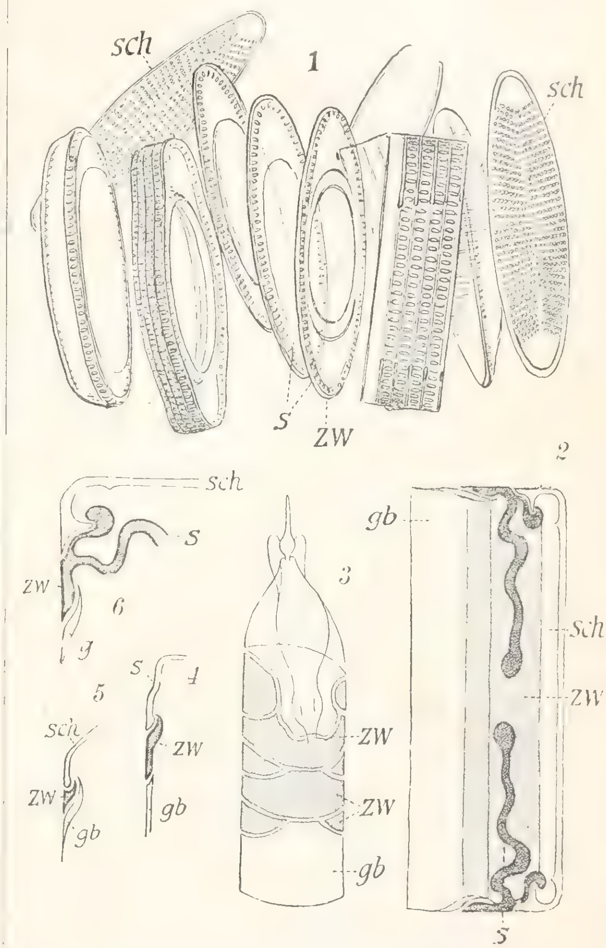


Fig. 2. 1 Rhabdonema arcuatum, 2 Grammatophora marina, 3 Rhizosolenia styliformis, 4 Climacosphenia moniligera, 5 Epithemia turgida, 6 Grammatophora marina. sch Schale, gb Gürtelband, zw Zwischenband, s Septen.

d. h. der Formen mit länglich-ovalen Umrissen und einer auf die Mittellinie sich beziehenden Zeichnung (vgl. Fig. 1), und der Centricae, deren Schalenumrisse mehr oder minder auf Kreisform mit einer radialen Anordnung der Zeichnung sich zurückführen lassen (Fig. 3). Die Pennatae zeichnen sich also durch den Besitz einer Mittellinie, der Raphe (vgl. Fig. 1r) aus, die den Centricae durchweg fehlen muß.

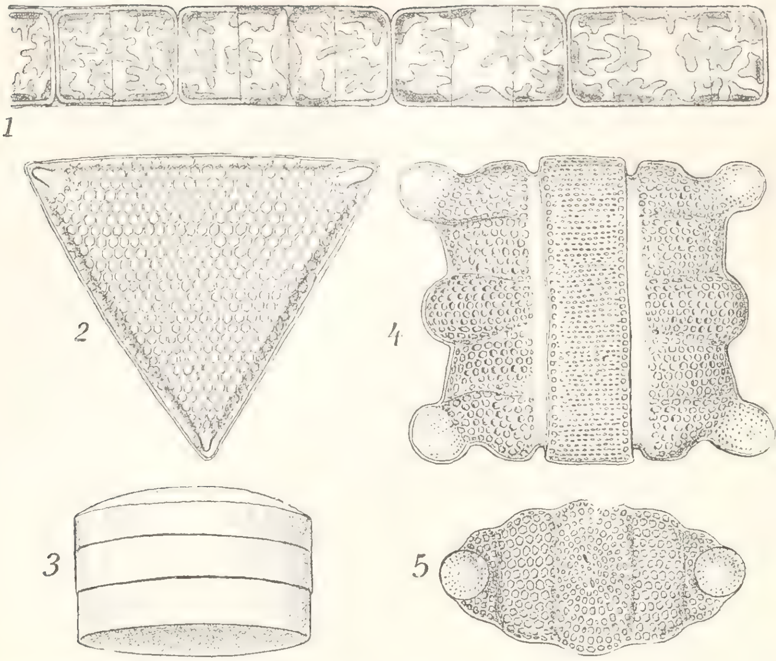
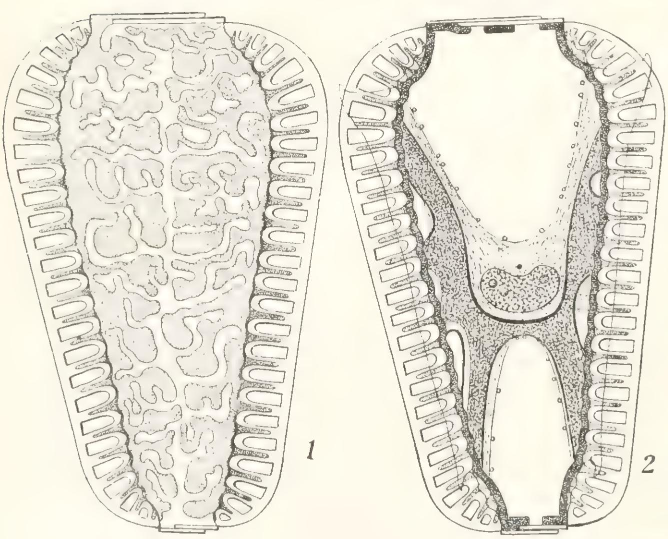


Fig. 3. Beispiele für centrische Diatomeenformen: 1 Melosira varians, 2 Triceratium Favus, 3 Antelminellia gigas, 4 und 5 Biddulphia pulchella.



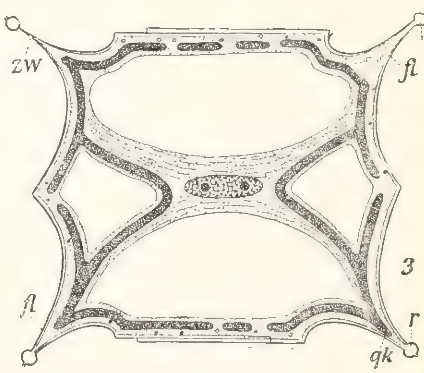
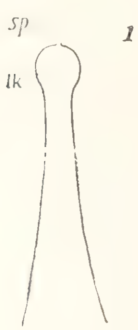


Fig. 4. Surirella calcarata in Gürtelbandansicht. 1 Oberflächeneinstellung, 2 optischer Medianschnitt, 3 Querschnitt.



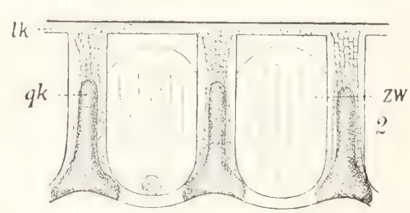


Fig. 5. Surirellaflügel. 1 Querschnitt, 2 Längsschnitt.

Die Formverhältnisse werden aus den beistehenden Figuren 1 bis 3 hervorgehen.

Ueber ihre Bedeutung für das Leben der Zellen ist noch einiges hinzuzufügen: Bei den Centricae, z. B. Triceratium Favus (Fig. 3 Nr. 2), ist nachzuweisen, daß die sechseckigen Kammern der Schalenansicht bis auf eine kreisförmige Oeffnung außen überdeckt sind. Die Kammerwände stehen senkrecht auf der Grundmembran, und wo 3 von ihnen zusammenstoßen, ist noch ein Membranzapfen aufgesetzt, der von einem feinen, ins Zelllumen führenden Porenkanal durchbohrt wird, so daß zahllose Verbindungsöffnungen zwischen Zellinhalt und Außenmedium darin vorliegen. Aehnliche Porenkanäle sind bei zahlreichen Formen bereits nachgewiesen und können wohl als allgemein verbreitet angenommen werden. Ihre Bedeutung als Wege für den Stoffaustausch der Zelle mit dem Medium ist klar.

Eine ähnliche Rolle spielen bei den Pennatae die Raphen. Bei den Nitzschia- und Surirellaarten sind sogenannte Kanalraphen vorhanden, die z. B. bei Surirella (Fig. 4 u. 5) in den großen Flügeln der Zelle verlaufen. Der ganze Flügel ist mit Plasma gefüllt, an der äußersten Spitze ist die Wand der gesamten Länge nach durchbrochen, so daß in diesen 4 Linien freie Kommunikation für das Plasma mit dem Medium stattfindet. Weit komplizierter ist der Bau der Pinnulariaraphen (vgl. Fig. 1 r). Hier kann nur soviel gesagt werden, daß sie eine schmale Durchbrechung der Wandung darstellt, die von Endknoten zu Endknoten verläuft,

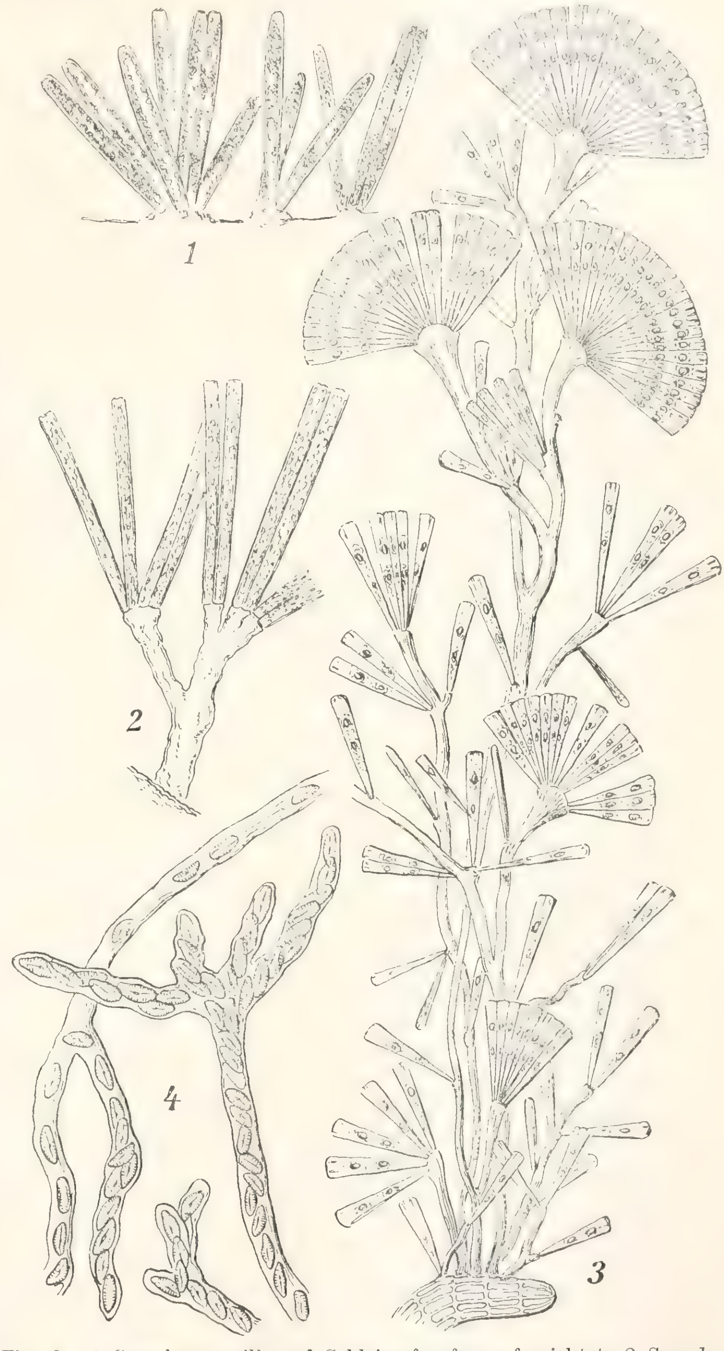


Fig. 6. 1 Synedra gracilis auf Schleimpfropfen aufgerichtet, 2 Synedra superba, stielförmige Schleimpfropfe, verzweigt, 3 Licmophora flabellata, reichverzweigte Schleimstiele mit einzelnen Zellen oder ganzen Kolonien gekrönt, 4 Gallertschläuche von Encyonema caespitosum.

indem der Mittelknoten durch einen Verbindungskanal umgangen wird. An den Endknoten beschreibt die Spalte halbe Schraubenwindungen, die in den beiden Schalen entgegengesetzt gerichtet sind, sich demnach zu einer ganzen Schraubenwindung ergänzen. Alles weitere ist in der Literatur zu vergleichen. Das lebhaft in dieser Raphe strömende Plasma wird demnach an beiden Knotenenden in einen schraubigen Verlauf gedrängt, der bei seinem Angrenzen an das umgebende Medium ähnlich wie eine Schiffsschraube wirkt und der Zelle eine Bewegung erteilen muß, die je nach der Strömungsrichtung vorwärts oder rückwärts gehen kann. Ebenso dient auch die Kanalraphe der Bewegung der betreffenden Zelle, wo freilich die Schraube fortfällt, und nur die Reibung des austretenden extramembranösen Plasmas am Medium als Agens bleibt.

Wo die Bewegungsorgane verkümmert sind und nur die Raphenzeichnung erhalten ist, spricht man von einer Pseudoraphe. Eine Art von Bewegungsfähigkeit kann aber auch hier noch vorhanden sein mit Hilfe der Schleimporen. Diese finden sich besonders an den Schalenenden als enge Wanddurchbrechungen. Mit Hilfe des hier ausgeschiedenen Schleimes bleiben die Zellen vieler Arten nach der Teilung aneinander haften und bilden schließlich lange Reihen. Oder aber sie verbinden die Zelle als kurzer oder längerer Stiel (Fig. 6) mit dem Substrat, und indem die Verbindung an einer Ecke gelöst, an einer anderen wieder gebildet werden kann, ist beschränkte Ortsbewegung

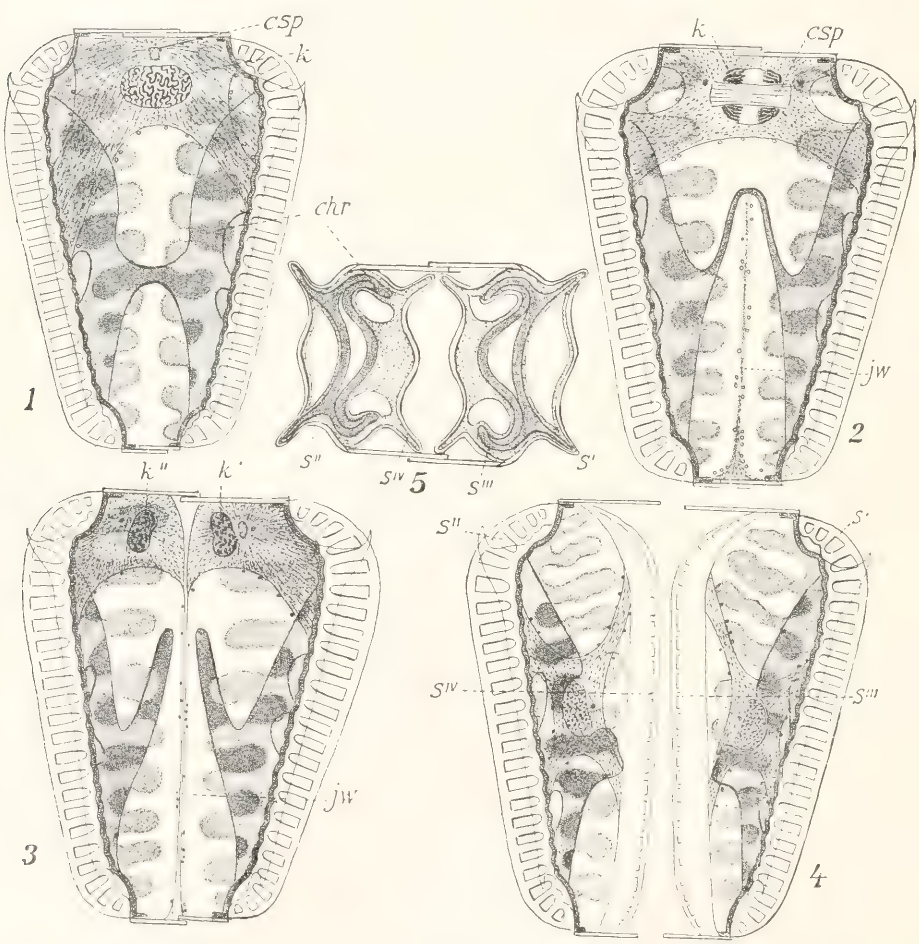


Fig. 7. Zellteilung von Surirella calcarata. 1 Wanderung des Kernes in den weitesten Raum der Zelle, 2 Kernspindel und erste Anlage der Scheidewand, 3 Zerlegung des Zellinhaltes fertiggestellt, 4 Beginn der Schalenausbildung, 5 Schalen im wesentlichen fertig, Gürtelbänder fehlen noch. k Kern, csp Centrosom mit Centralspindel, chr Chromatophor, jw junge Wand, s^{I}, s^{II} alte, s^{III}, s^{IV} junge Schalen.

auch diesen Zellen möglich. Die eigenartigste Gallertbildung zeigen endlich die in Gallertschläuchen lebenden Formen, die in dem ausgeschiedenen und von ihnen weitergebildeten Schlauche andauernd hin und her gleiten, während der Schlauch an beiden Enden offen bleibt.

Was schließlich die chemische Natur der Wandung anbetrifft, so ist durch eingehende Untersuchung festgestellt, daß lediglich Pektinstoffe ohne jede Beimengung von Zellulose die organische Grundmasse bilden. Kieselsäureskelett und Pektin durchdringen sich dabei so innig, daß alle feinsten Skulpturen nach Entfernung eines der beiden Stoffe sowohl im Kieselskelett, wie im Pektinrest vollständig zu erkennen bleiben. In der freien Natur kann sich natürlich nur das Kieselskelett erhalten, dessen an Stellen früherer üppiger Entwickelung oder Zusammenschwemmung in grossen Massen vorkommende Reste als Kieselgur mannigfache Verwendung finden.

Der lebende Plasmakörper der Diatomeenzelle besteht aus einem Wandbelag, dem der Zellkern entweder eingelagert sein kann, oder dieser befindet sich in einem medianen Plasmabande, welches die Zelle in der Mitte durchsetzt, und zwei große Vakuolen von einander trennt. Centrosome sind in Diatomeenzellen nachgewiesen. Chromatophoren sind in Ein-, Zwei- oder Mehrzahl vorhanden, ihre Lage ist bei Ein- oder Zweizahl genau bestimmt (vgl. Fig. 4, Surirella mit einem Chromatophor), bei in Mehrzahl vorhandenen dagegen beliebig. Pyrenoide sind vielfach, doch nicht immer vorhanden. Die Chromatophorenfarbe wechselt von dunkelbraun bis hellgelb, sie wird bedingt durch das den Chlorophyllgehalt überdeckende Diatomin. Als Assimilationsprodukt ist das in Tropfenform auftretende fette Oel anzusehen. Daneben sind bisweilen sogenannte „Bütschlische Körper" auffallend, welche sich in der lebenden Zelle mit Methylenblau färben, und eventuell Gerbstoff-

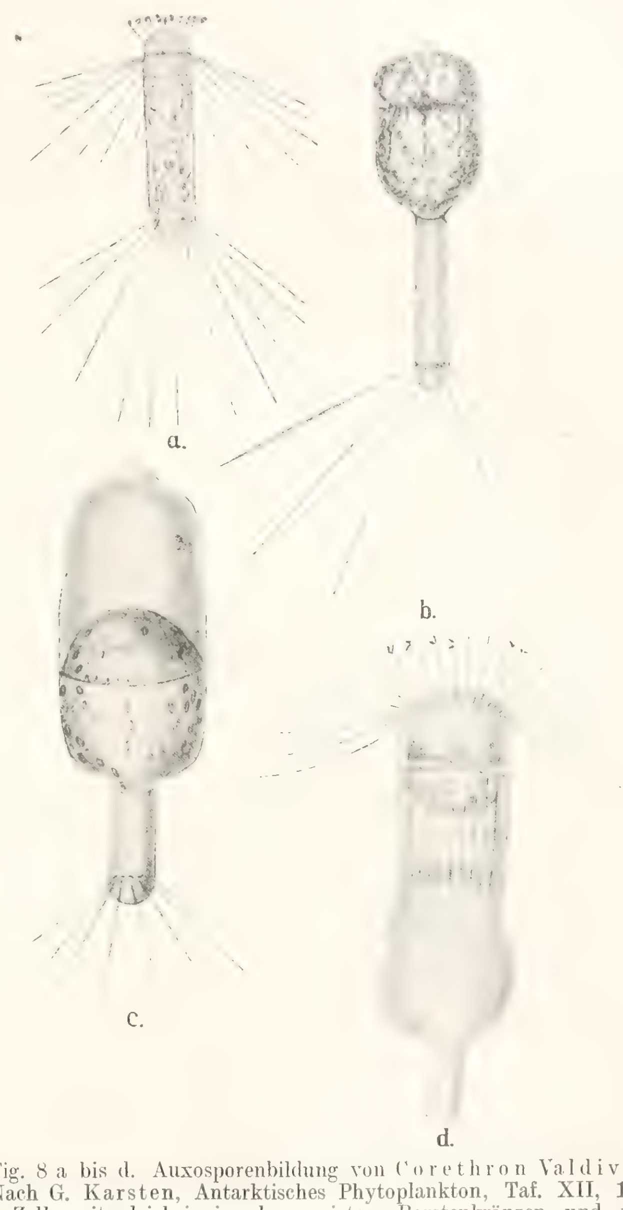


Fig. 8 a bis d. Auxosporenbildung von Corethron Valdiviae. Nach G. Karsten, Antarktisches Phytoplankton, Taf. XII, 1905. a Zelle mit gleichsinnig abgespreizten Borstenkränzen und nach oben gestreckten Fangarmen, b Plasmakörper nach Abwerfen einer Schale zum 2- bis 4fachen Querdurchmesser aufgeschwollen, von der Kuppe des Perizoniums gekrönt, c Plasmakörper kontrahiert, Bildung der Oberschale, d Perizonium oben aufgelöst, die vergrößerte Tochterzelle tritt aus dem Perizoniumrest hervor.

bläschen darstellen. Trotz des Wandbaues aus zwei übereinander geschobenen Schalen ist Turgordruck von 3 bis 5 Atmosphären in den Zellen beobachtet.

2. Fortpflanzung. Die Vermehrung der Diatomeen erfolgt ausschließlich durch Teilung. Bei Surirella z. B. (Fig. 7) sieht man zunächst den Zellkern an den oberen Pol wandern, das Centrosom bildet sich unter Auftreten einer Strahlung zu einer sogenannten Centralspindel um, die in den Kern eindringt und sich stark verlängert, die Chromosomen verteilen sich auf die beiden Spindelpole, während vom schmäleren Zellende bereits die Scheidewand in die Zelle vordringt und das bis dahin einheitliche Chromatophor an seiner schmalsten Stelle durchtrennt. Nach Vollendung der Teilung bilden sich die neuen Schalen Rücken an Rücken innerhalb des Gürtelbandes, während die alten Schalen, die beide zu Epitheken der Tochterzellen werden, langsam auseinander rücken, so daß die neugebildeten beiden Schalen ihre Stellung als Hypotheken einnehmen.

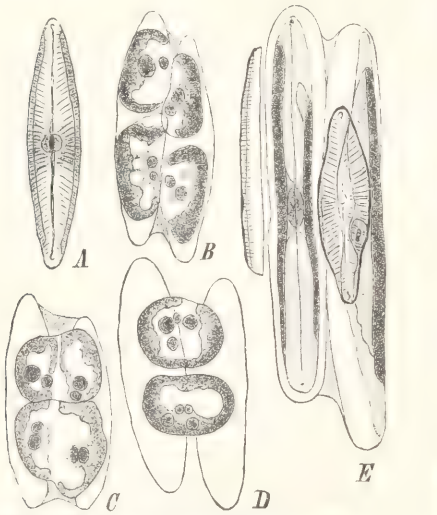


Fig. 9 A bis E. Auxosporenbildung von Navicula viridula. Aus dem Bonner Lehrbuch. A Zelle, B Aneinanderlagerung von 2 Mutterzellen, in denen die 4 Gameten gebildet sind, CD paarweise Vereinigung zu zwei Zygoten, E Auswachsen der Auxosporen, in denen die Schalenbildung beginnt.

Da also die frühere Hypotheka zur Epitheka geworden ist, so geht daraus hervor, daß ihre neugebildete Hypotheka um den Durchmesser der Schalenwandung kleiner sein muß, während die andere Tochterzelle der Mutterzelle genau gleichen wird. Es werden also bei jeder Teilung eine der Mutterzelle gleiche und eine etwas kleinere Tochterzelle gebildet und die Zellteilung führt demnach zu andauernder Verkleinerung der Folgegenerationen. Diese Entwickelungsrichtung wird jedoch ein wenig verzögert durch den Umstand, daß die kleinere Zelle sich erst um eine Teilungsperiode später wieder zu teilen pflegt, als die größere. Trotzdem ist die andauernde, wenn auch etwas verlangsamte Größenabnahme eine Gefahr, der die Art auf besondere Weise Rechnung zu tragen gezwungen ist. Das Mittel dazu ist die Auxosporenbildung.

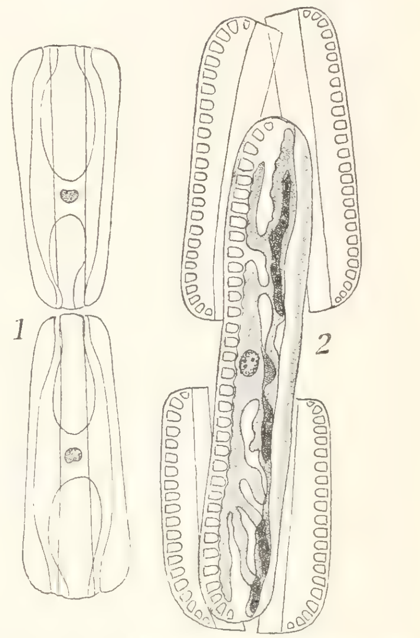


Fig. 10. Surirella saxonica. 1 Zusammenlegung zweier Zellen zur Kopulation, 2 Auxospore und Schalen der Mutterzellen.

Dieser Vorgang ist in der einfachsten Weise bei den Centricae zu finden, wo er z. B. bei Corethron Valdiviae (Fig. 8 a, b, c, d) derart verläuft, daß die Zelle zu gegebener Zeit ihre eine Schale abwirft und den Plasmakörper nackt austreten läßt. Dieser schwillt zu der doppelten bis dreifachen Größe an (b), indem er eine dünne Haut, derselben Beschaffenheit wie die Schalen sie besitzen, das Perizonium, ausscheidet, welches den Wachstumsprozeß mitmacht, bis die definitive Größe erreicht ist. Alsdann zieht das Plasma sich von der einen Seite des Perizoniums zurück (c) und scheidet an seiner Oberfläche eine der Mutterschale gleichende, nur entsprechend vergrößerte neue Oberschale aus. Darauf tritt es auch von der anderen Wand des Perizoniums zurück (d) und bildet auf der freigelegten Fläche die Unterschale, so daß damit die

Anfangszelle einer neuen, vergrößerten Generationsfolge gegeben ist, die von neuem mit Zellteilung und Verkleinerung beginnen kann. Das dünne Perizoniumhäutchen vergeht bald. Somit ist hier die Auxosporenbildung ein reiner Wachstumsvorgang.

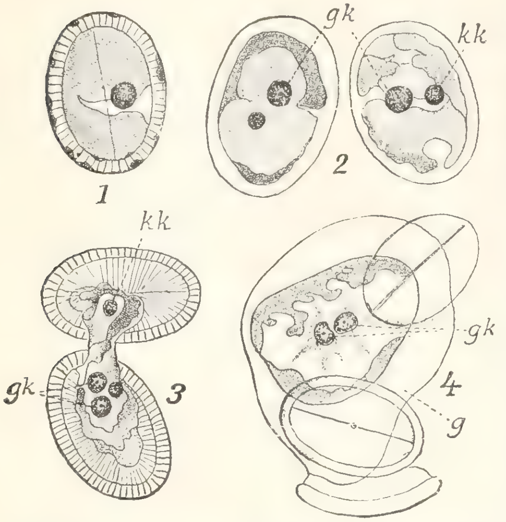


Fig. 11. Cocconcïs Placentula. 1 Vegetative Zelle, 2 Zellenpaar nach der Kernteilung, 3, 4 Vereinigung der Gameten zur Zygote. g Gallerte, gk Großkern, kk Kleinkern.

Bei den Pennatae ist die Erscheinung dadurch kompliziert, daß sich hier mit der Auxosporenbildung die Sexualvorgänge verknüpft zeigen. Es ist somit der Regel nach nicht nur eine Zelle dabei beteiligt, sondern es treten zwei zusammen, die sich durch Gallertausscheidung miteinander fest verbinden und in Tetradenteilung eintreten (Fig. 9). So entstehen in jeder der beiden Zellen zunächst vier Kerne. Alsdann zerfällt die Zelle in zwei Tochterzellen, deren jede zwei Kerne erhält. Je einer davon degeneriert zum Kleinkern, der andere ist Sexualkern. In den einander gegenüberliegenden Mutterzellen haben sich inzwischen die Gürtelbänder auseinander geschoben, die vier Tochterzellen sind kugelig zusammengeballt, und alsbald sieht man sie paarweise zusammengleiten, indem die gegenüberliegenden Paare verschmelzen. Die beiden Zygoten umgeben sich in kürzester Frist mit einem Perizonium, in dessen Schutz jede zu einer die Mutterzelle weit übertreffenden Zelle auswächst. Alsdann erfolgt die Ausscheidung der beiden neuen Schalen in jeder Zygote, wie es vorher für die Centricae geschildert wurde.

In dieser Weise findet die sexuelle Auxosporenbildung statt bei den Naviculaceen im weitesten Umfange, bei den Nitzschieen, den Epithemieen usw. Charakteristische Abweichungen sind dagegen zu bemerken für die Surirelleen (Fig. 10). Auch hier treten zwei Individuen zusammen, legen sich mit ihren schmäleren Enden gegeneinander, wo sie durch Gallertausscheidung aus den hier gelegenen Poren zusammengehalten werden. Alsdann treten beide Zellen in Tetradenteilung ein wie sonst, jedoch unterbleibt die Zellteilung, und nur einer der vier Kerne bleibt als Sexualkern zur Verschmelzung mit demjenigen der anderen Zelle erhalten, während drei Kleinkerne jeder Mutterzelle ausgemerzt werden. Demnach kann nur eine Auxospore entstehen. Bei Cocconeïs (Fig. 11) wird ebenfalls nur eine Auxospore gebildet, doch setzt hier eine weitere Re-

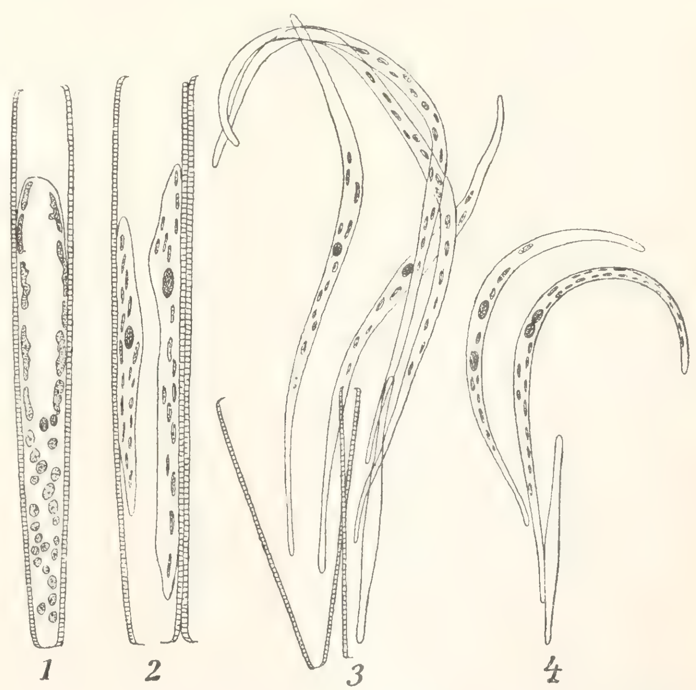


Fig. 12. Auxosporenbildung von Synedra affinis in verschiedenen Stadien.

duktion des Vorganges in der Weise ein, daß die Tetradenteilung nicht mehr vollständig ausgeführt wird, sondern bereits nach dem ersten Teilungsschritt degeneriert ein Tochterkern und es entstehen direkt ein Großkern und ein Kleinkern, womit ja dasselbe Resultat zustande kommt.

Unter Uebergehung weiterer Modifikationen, die eine fortgesetzte Abschwächung der Sexualität zeigen, muß auf die Fälle hingewiesen werden, welche völlig apogam geworden sind. Da bietet sich zunächst die Gattung Synedra. Bei Synedra affinis (Fig. 12) werden in den reihenweis nebeneinander liegenden Zellen die einleitenden Schritte der Teilung getan, sogar die zweite Kernteilung findet sich noch vor, wenn auch nicht regelmäßig. Alsdann aber wird die Zellteilung ausgeführt und jede Zellhälfte streckt sich ohne weiteres zur Auxospore unter mannigfachen Wachstumskrümmungen aus. In ähnlicher Weise werden auf asexuellem Wege die stets in Zweizahl zwischen den Mutterschalen liegenden Auxosporen von Rhabdonema arcuatum (Fig. 13) entwickelt, doch war hier eine Andeutung der zweiten Kernteilung nicht mehr nachweisbar. Und bei Rhabdonema adriaticum findet sich nur eine Auxospore vor, nachdem der zweite Kern nach ausgeführter Teilung aus dem Plasmakörper ausgestoßen ist.

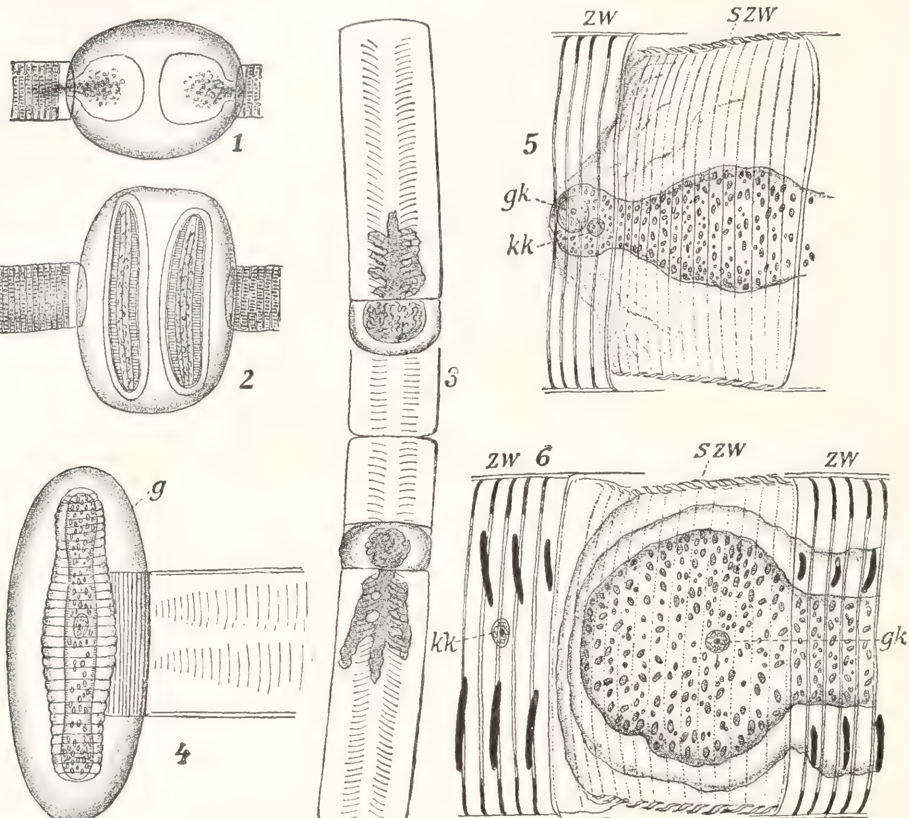


Fig. 13. 1, 2 Auxosporenbildung von Rhabdonema arcuatum, 3 bis 6 von Rhabdonema adriaticum.

Es scheint, daß bei den pennaten Formen die Sexualität bei der Auxosporenbildung abhängig geworden ist von der Bewegungsfähigkeit, da ja das Hinwandern der Zellen zueinander eine wesentliche Bedingung ihrer Vereinigung bildet. Die beweglichen Naviculaceen, Nitzschieen, Surirellen, Cocconeïs, Amphoren, Rhopalodien usw. sind mit ganz vereinzelten Ausnahmen, für die es noch an einer Begründung fehlt, sexueller Auxosporenbildung teilhaftig. Die unbeweglichen Synedren, Rhabdonemen usw. dagegen, die eine solche Vereinigung ihrer Zellen nicht mit Sicherheit würden erreichen können (haben eine vielleicht früher vorhandene Sexualität verloren), sind apogam.

Somit könnte es scheinen, als sei der Formenkreis geschlossen, und es reihten

sich die apogamen pennaten Diatomeen direkt an die centrischen in ihrer Auxosporenbildung an, die in beiden Fällen ein einfacher Wachstumsvorgang wäre. Das entspricht allerdings der früheren Anschauung. Erst in den letzten Jahren ist ein Vorgang bekannt geworden, der die bisher nach äußeren Merkmalen aufgestellten Formen der centrischen und pennaten Diatomeen als wesentlich verschiedene Familien ihrer ganzen Entwicklung nach erkennen läßt. Es ist das die sogenannte Mikrosporenbildung der centrischen Formen, ein auf diese beschränkter, erst unvollständig bekannt gewordener Sexualvorgang.

Bei Biddulphia mobiliensis (Fig. 14)

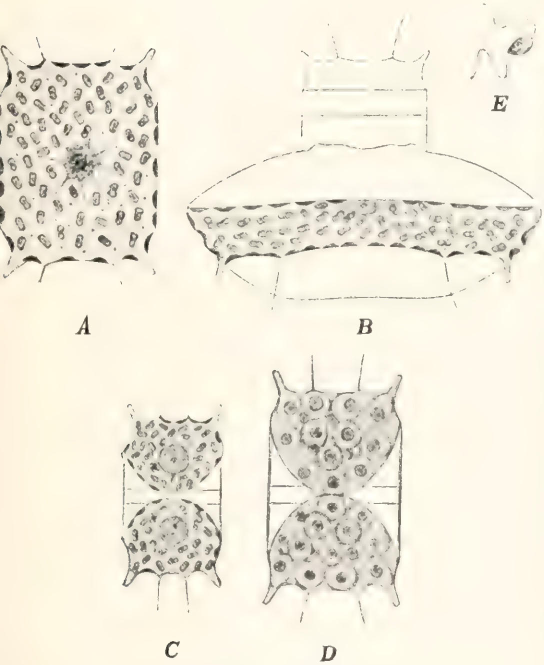


Fig. 14. Biddulphia mobiliensis. Aus dem Bonner Lehrbuch. A vegetative Zelle, B Auxosporenbildung, C Zellteilung vor der Mikrosporenbildung, D der Plasmakörper beider Tochterzellen mit Mikrosporen gefüllt, E freigewordene Mikrospore mit 2 Geißeln versehen.

wird die in Sporenbildung eintretende Zelle in zwei Sporangien zerlegt. In jedem erfolgt eine weitere Zerlegung von Plasma und Kern bis schließlich 32 Zellchen vorhanden sind, die bereits vor völliger Fertigstellung sich zu bewegen beginnen. Aus den Mutterzellen befreit zeigen die Mikrosporen eine eiförmige, an beiden Polen verjüngte Gestalt, sie besitzen zwei Geißeln mit kugeligen Enden, deren Insertion unsicher bleibt. Eine geringe Zahl von Chromatophoren ist in jedem Zellchen enthalten. Die Bewegungen sind lebhaft oszillierende unter peitschenförmigen Schwingungen der Geißeln. Leider bleibt das weitere Schicksal der Mikrosporen verborgen.

Der Abschluß der Entwickelung ist nach Beobachtungen an konserviertem Material von Corethron Valdiviae (vgl. Fig. 8) wahrscheinlich der folgende:

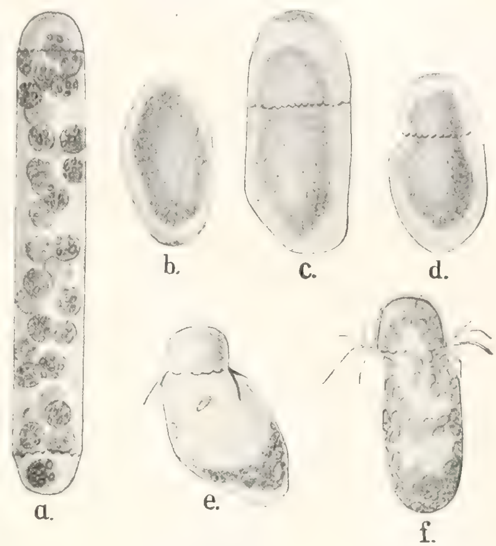


Fig. 15. Mikrosporenbildung bei Corethron Valdiviae. Nach G. Karsten. Antarktisches Phytoplankton, Taf. XIV, 1905. a Zelle in Mikrosporenbildung (2 weitere Teilungen würden noch erfolgen müssen). b Zygotenkeimling in den folgenden Stadien bis f langsam zu einer Corethron Valdiviae-Zelle sich ausbildend. In f ist die obere Schale mit Borstenkranz fast fertig entwickelt.

Die Gameten zweier verschiedener Mutterzellen verschmelzen paarweise. Diese Zygoten wachsen erheblich heran und keimen, indem sie zwei gleich orientierte Tochterzellen entwickeln. Jede besitzt zwei gleiche Kerne. Unter langsamer Herausbildung eines vom Unterende verschiedenen Oberendes schwindet der untere Kern zum Kleinkern, wächst der obere zum Großkern heran. Nachdem sodann die Oberschale mit der charakteristischen Zackenkrone und Anfängen der Borstenbildung fertiggestellt ist, durchbricht der Keimling seine Hülle und wächst zu einer Corethron Valdiviae-Zelle aus, die dann durch eventuell wiederholte Auxosporenbildung normale Größe erreichen kann (Fig. 15).

Die Gattungen, für welche Mikrosporenbildung bekannt geworden ist, sind vor allem Biddulphia, Chaetoceros, Rhizosolenia, Corethron und Coscinodiscus. Somit wäre für jede der drei großen Unterfamilien der

Centricae: die Discoideae, Solenoideae, Biddulphioideae das Vorkommen von Mikrosporen erwiesen.

3. **Systematik.** Aus der entwickelungsgeschichtlichen Uebersicht ergibt sich jedenfalls mit Sicherheit, daß in der Reihe der Diatomeae zwei ihrer Herkunft nach völlig verschiedene Familien verbunden sind. die im wesentlichen wohl den bereits nach ihrer Schalenform und Zeichnung unterschiedenen Centricae und Pennatae entsprechen. Alle bewegungsfähigen Formen mit echter Raphe, demgemäß mehr oder minder deutlich gefiederter Schalenzeichnung, denen ihre Beweglichkeit einen sexuellen Kopulationsakt zweier Individuen mit der Auxosporenbildung zu verbinden erlaubt, gehören zu den Pennatae. Ihnen reihen sich die mit Pseudoraphe versehenen ebenfalls gefiederten Formen, wie Synedra, Rhabdonema usw. an, bei denen ihrer Bewegungslosigkeit nach die Vereinigung zweier Zellen nicht stattfindet, sondern Geschlechtsverlust beobachtet wird, der zu dem Verhalten der sexuellen Formen mehr oder minder deutliche Beziehungen aufweist.

Demgegenüber haben die Centricae eine völlig asexuelle Auxosporenbildung, die als einfacher Wachstumsvorgang aufgefaßt werden muß. Der Sexualakt ist für einige Formen der Centricae teilweise nachgewiesen, in der sogenannten Mikrosporenbildung, wie soeben geschildert.

Da bei den Pennatae die Gameten in Tetradenteilung vor der Zygotenbildung entstehen, bei den Centricae dagegen die Chromosomenreduktion in den Keimlingen stattfindet, läßt sich als weiterer Unterschied aufstellen: Die Pennatae sind diploide, die Centricae haploide Zellen. In großen Zügen würde die weitere Zerlegung sich etwa folgendermaßen gestalten:

A. Pennatae. Auxosporenbildung mit Sexualvorgängen verbunden.

1. Naviculoideae: Formen mit Pinnularienraphe.

2. Nitzschioideae: Formen mit Kanalraphe.

3. Fragilarioideae: Formen mit Pseudoraphe, apogamer Auxosporenbildung, als Folge der Bewegungslosigkeit.

B. Centricae. Auxosporenbildung rein vegetativ, keine Raphe. Sexualität in Form der Mikrosporenbildung.

1. Discoideae: Schalen $\pm$ kreisförmig mit centrischer oder radiärer Zeichnung.

2. Biddulphioideae: Schalen mit mehr als einem Pol, der oft über die Oberfläche $\pm$ vorgewölbt ist, als Buckel, Horn usw.

3. Solenoideae: Sehr zahlreiche Zwischenbänder. Zellen zylindrisch von $\pm$ kreisförmigem Querschnitt.

4. **Biologie.** Die Diatomeen leben im süßen, wie im salzigen Wasser, wo ihre pennaten Formen als Grundformen, d. h. als Bekleidung des Grundes, soweit er noch hinreichendes Licht zugestrahlt erhält, eine große Rolle spielen. Sie überziehen größere Wasserpflanzen, besonders Algen als dichter Ueberzug und hier erreichen ihre gestielten Formen: Brebissonia, Licmophora, Roicosphenia, wie die Schlauchdiatomeen: Schizonema, das Optimum ihrer Entwickelung. Unbewegliche Formen sind nur durch die Wasserbewegung und durch ihre Fähigkeit, sich mit Schleimabsonderungen an andere Pflanzen, Pfähle usw. festzusetzen, wie durch Bildung langer Ketten von Hunderten von Zellen imstande sich zu verbreiten. Bewegungsfähige Formen bekleiden überall den Boden seichter Gewässer, wo sie vom Sand oder Schlamm überdeckt, sich in kurzer Zeit wieder emporzuarbeiten vermögen. Viele Süßwasserformen sind gegen Austrocknen sehr resistent und werden mit dem Staub weithin verbreitet.

Die Centricae finden als Planktonformen größerer Süßwasserbecken, wie des Meeres, ihre Hauptverbreitung. Ihre Formverhältnisse erhalten durch die Lebensweise eine ausreichende Erklärung, wie in dem Artikel „Plankton" näher ausgeführt ist.

Literatur. ***F. Oltmanns***, *Morphologie und Biologie der Algen, Jena 1904/05. Hier alle ältere Literatur in ziemlicher Vollständigkeit. — Nicht anders bezeichnete Abbildungen sind von Oltmanns entnommen. Später erschienen:* ***P. Bergon***, *Biologie des Diatomées. Extr. des bull. de la soc. bot. de la France 54, 1907.* — ***G. Karsten***, *Das Phytoplankton der Deutschen Tiefsee-Expedition 1889—1899, Bd. 2, 1905/07.* — ***M. L. Mangin***, *Observations sur les Diatomées. Ann. sc. nat. Bot. 9, ser. 8, 1909.*

G. Karsten.

Dichroismus.

Die bei doppelbrechenden Kristallen nicht seltene Erscheinung, daß sie nach zwei verschiedenen Richtungen mit verschiedener Farbe durchsichtig sind. Entdeckt durch Cordier am Cordierit oder Dichroit. Allgemein auch Pleochroismus genannt. Man untersucht den Dichroismus mit dem Dichroskop (Haidingersche Lupe). Wichtig für die Erkennung vieler Mineralien besonders mancher Edelsteine (vgl. den Artikel „Kristalloptik").

Dichte und spezifisches Gewicht.

1. Allgemeines. Definition. Beziehung zwischen Dichte und spezifischem Gewicht. 2. Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichts: a) Methode der kommunizierenden Röhren. b) Auftriebsmethode. c) Mohrsche und Westphalsche Wage. d) Aräometer. e) Pyknometer. f) Schwebemethode. 3. Bestimmung der spezifischen Gewichte: a) Feste Körper. b) Flüssigkeiten. c) Gase. 4. Bestimmung der Dichte des Wassers. 5. Tabellen des spezifischen Gewichtes: a) Feste Körper. b) Flüssigkeiten. c) Gase.

1. Allgemeines. Definition. Beziehung zwischen Dichte und spezifischem Gewicht. Die Dichte eines Körpers ist seine Masse in der Volumeneinheit; die Dichte ist also eine benannte Zahl und wird gezählt nach g/cm³. Beispielsweise hat ein Körper die Dichte 10 g/cm³, wenn 1 cm³ des Körpers die Masse 10 g hat.

Das spezifische Gewicht eines Körpers ist diejenige Zahl, welche angibt, wieviel mal schwerer der Körper ist als ein gleich großes Volumen einer Normalsubstanz. Als Normalsubstanz dient in der Regel für feste Körper und Flüssigkeiten Wasser von 4° C; bei dieser Temperatur hat nämlich Wasser ein Maximum der Dichte oder was auf dasselbe hinausläuft, bei dieser Temperatur nimmt eine abgegrenzte Wassermasse den kleinsten Raum ein. Das spezifische Gewicht ist eine unbenannte Zahl.

Spezifisches Gewicht und Dichte, welche vielfach miteinander verwechselt werden, stehen im selben Zahlenverhältnis wie Liter und Kubikdezimeter (vgl. den Artikel „Massenmessung“). Während das spezifische Gewicht der Normalsubstanz (Wasser von 4° C) gleich 1 gesetzt wird, ist die Dichte dieser Normalsubstanz gleich 0,999973 g/cm³ oder 0,999973 kg/dm³. — Die spezifischen Gewichte zweier Körper verhalten sich wie deren Dichten.

Das spezifische Gewicht der Gase und Dämpfe wird gleichfalls auf Wasser als Normalsubstanz bezogen. Nach einem nicht zu billigenden Sprachgebrauch bezeichnet man als Dichte der Gase und Dämpfe ihr spezifisches Gewicht, bezogen auf Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck als Normalsubstanz. In diesem Sinne sind die Gasdichte und die Dampfdichte wie das spezifische Gewicht unbenannte Zahlen.

Die Dichte und das spezifische Gewicht eines Körpers ändern sich zufolge der thermischen Ausdehnung mit der Temperatur; im allgemeinen nehmen beide mit wachsender Temperatur ab. Bezeichnet 3β den kubischen Ausdehnungskoeffizienten eines festen Körpers, α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten einer Flüssigkeit oder eines Gases, d. h. nimmt für 1° Temperaturerhöhung das Volumen v_0 eines festen Körpers um $3\beta v_0$, das Volumen einer Flüssigkeit oder eines Gases um αv_0 zu, so ist die Dichte oder das spezifische Gewicht des Körpers bei t°

$$s_t = \frac{s_0}{1+3\beta t} \quad \text{bezw.} \quad s_t = \frac{s_0}{1+\alpha t},$$

wenn s_0 die Dichte oder das spezifische Gewicht des Körpers bei 0° bedeutet. — β und α sind im allgemeinen von der Temperatur abhängig (vgl. den Artikel „Ausdehnung“).

Bei einigen Substanzen, festen Körpern sowohl als auch Flüssigkeiten, nehmen Dichte und spezifisches Gewicht nicht dauernd mit zunehmender Temperatur ab, sondern steigen zunächst an und erreichen ein Maximum, um erst dann, wie bei den übrigen Körpern abzufallen. Von den festen Körpern hat z. B. Quarzglas ein Dichtemaximum bei etwa —50°; von den Flüssigkeiten haben wir diese Eigenschaft oben schon beim Wasser kennen gelernt.

Dichte und spezifisches Gewicht von festen, flüssigen und gasförmigen Mischungen lassen sich vielfach aus der Dichte und dem spezifischen Gewicht der Einzelbestandteile nach der Mischungsregel berechnen. Wird die Mischung aus a Teilen der einen Substanz von der Dichte s_a und aus b Teilen einer zweiten Substanz von der Dichte s_b gebildet, so wird die Dichte der Mischung $s_m = \frac{1}{a+b}(as_a + bs_b)$. Meist versagt indessen diese Regel oder ist doch nur angenähert gültig. Ein bekanntes Beispiel für die Nichtgültigkeit der Mischungsregel bilden die Alkohol-Wasser-Mischungen, welche beim Zusammenbringen der Einzelbestandteile eine Kontraktion erfahren; die Dichte der Mischung ist also in diesem Falle größer als sie die Mischungsregel ergibt.

Der Weg zur Ermittelung der Dichte einer Substanz ist durch die Definition selbst gewiesen; man bestimmt nämlich die Masse eines aus der Substanz bestehenden Körpers mit der Wage in Gramm und sein Volumen durch lineare Ausmessung in Kubikzentimetern und dividiert die beiden so erhaltenen Resultate. Diese einfache Methode setzt aber eine regelmäßige Gestalt des zu untersuchenden Körpers voraus, damit sein Volumen auf Grund geometrischer Sätze aus Längenmessungen abgeleitet werden kann; soll sie eine größere Genauigkeit ergeben, so ist für die geometrische Ausmessung des Körpers ein großer Aufwand an Zeit und Apparaten und großes experimentelles Geschick des Beobachters erforderlich. Es ist darum auch nur eine solche Dichtebestimmung in der Literatur

bekannt geworden, nämlich die Bestimmung der Dichte der Normalsubstanz (Wasser), welche den oben genannten Wert ergeben hat. Diese Dichtebestimmung wurde von mehreren Beobachtern mit den besten zu Gebote stehenden Mitteln im Bureau international des Poids et Mesures zu Sèvres ausgeführt, und bezweckte festzustellen, inwieweit das Kilogramm mit seinem ursprünglichen Definitionswert, d. h. mit der Masse von 1 dm^3 Wasser übereinstimmt (vgl. den Artikel „Massenmessung" unter 1). Hierüber wird unter 4 Näheres mitgeteilt werden

In allen übrigen Fällen begnügt man sich damit statt der Dichte das spezifische Gewicht zu ermitteln und anzugeben; in den wenigen

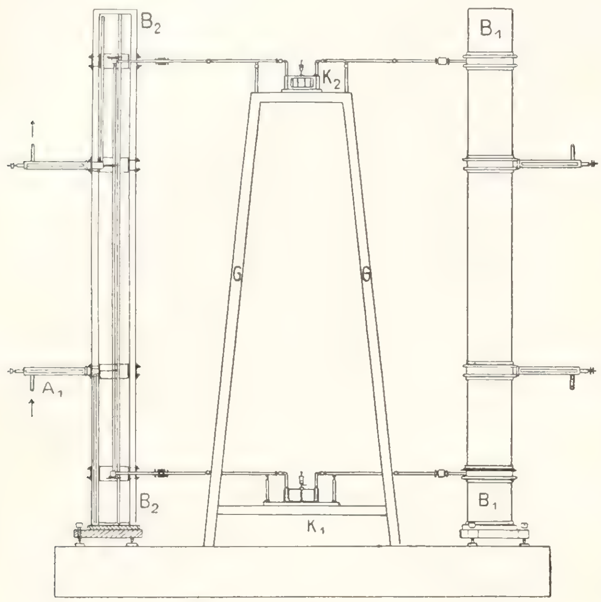


Fig. 1.

Fällen, wo die Kenntnis der Dichte selbst erwünscht ist, mag man mit der obigen, einmal mit großer Genauigkeit ermittelten Zahl umrechnen. Im folgenden wird daher zunächst nur vom spezifischen Gewicht die Rede sein.

2. Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichts. 2a) Methode der kommunizierenden Röhren. Man denke sich ein U-förmig gebogenes Glasrohr oder zwei vertikalstehende Glasröhren, welche unten mit einem Gummischlauch verbunden sind. Füllt man dieses System mit einer Flüssigkeit, etwa Quecksilber, so wird die Flüssigkeit in beiden Schenkeln gleich hoch stehen. Denkt man sich auf das Quecksilber beiderseits zwei verschiedene andere Flüssigkeiten I und II geschichtet, derart, daß die Quecksilberkuppen ihre Höhenlage nicht ändern, so werden die Niveaus der Flüssigkeiten I und II im allgemeinen nicht mehr in einer Horizontalebene liegen, vielmehr wird die Höhe der Flüssigkeit I über der Quecksilberkuppe etwa H_I, diejenige der Flüssigkeit II H_{II} betragen. Sind dann s_I und s_{II} die zugehörigen spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten, so gilt

$$H_I s_I = H_{II} . s_{II},$$

d. h. die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten verhalten sich umgekehrt wie die von diesen eingenommenen Höhen. Ist also das spezifische Gewicht der einen Flüssigkeit bekannt, so läßt sich das der anderen aus der Beobachtung der Höhen der Flüssigkeitssäulen ableiten.

Die Methode der kommunizierenden Röhren hat in die Laboratoriumspraxis wenig Eingang gefunden. Sie wurde zuerst von Regnault zur Bestimmung der kleinen Aenderungen des spezifischen Gewichts benutzt, welche Quecksilber infolge seiner thermischen Ausdehnung bei Temperaturänderungen erleidet. Das System der kommunizierenden Röhren war hierbei nicht, wie oben der Anschaulichkeit halber angenommen wurde, mit drei Flüssigkeiten gefüllt, sondern nur mit Quecksilber allein. Statt der Flüssigkeiten I und II befand sich in den Röhren verschieden temperiertes Quecksilber, dessen Temperatur von Versuch zu Versuch systematisch geändert und beobachtet wurde. Regnault erhielt so das Verhältnis der spezifischen Gewichte des Quecksilbers bei zwei verschiedenen Temperaturen und aus der Gesamtheit seiner Versuche die Aenderung des spezifischen Gewichtes des Quecksilbers in Abhängigkeit von der Temperatur, ausgedrückt etwa durch das spezifische Gewicht bei 0°.

Die gleiche Methode wurde später mit erheblich veränderter Apparatur zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des destillierten Wassers benutzt, dessen Kenntnis bei verschiedenen Temperaturen für viele Zwecke, insbesondere aber zur Ausführbarkeit der unter 2b) mitgeteilten Auftriebsmethode erforderlich ist.

Der zwischen 0° und 40° benutzte Apparat ist in Figur 1 (links im Durchschnitt, rechts in Ansicht) wiedergegeben. Er besteht aus zwei einander ganz gleichen 3 m hohen Wasserbädern B_1 und B_2, welchen durch seitliche Ansätze A_1 von Thermostaten gleichmäßig temperiertes Speisewasser zuge

führt wurde. Die Aus- und Eintrittsstellen des Speisewassers dienten gleichzeitig zur Einführung von Thermometern, deren Gefäße inmitten der Wasserbäder saßen, und an denen die Temperatur im Innern der Bäder abgelesen wurde. In der Achse der Wasserbäder befanden sich die 2 m langen, vertikalen Teile des kommunizierenden Röhrensystems; seine horizontalen Teile führten nach Durchbrechung der Wasserbäder zu den mitten zwischen den beiden Bädern auf einem Eisengerüst G montierten Wasserkästen K_1 und K_2. Der obere dieser Kästen K_2 diente nur zur direkten Verbindung der beiden Teile des oberen Horizontalrohres. Der untere in zwei Kammern geteilte Kasten K_1 diente zur Bestimmung der Höhendifferenz der beiden Wassersäulen, die sehr genau gemessen werden mußte. Zu diesem Zwecke war der Kasten K_1 hinten durch eine mit durchgehenden horizontalen Teilstrichen versehene Glasplatte abgeschlossen; die Lage der Wasserkuppen in beiden Kammern des Kastens wurde durch mikrometrische Einstellung eines durch ein Mikroskop direkt gesehenen Striches und seines Spiegelbildes in der Wasserkuppe gefunden.

Die nach dieser Methode ermittelten Werte des spezifischen Gewichts des Wassers bei verschiedenen Temperaturen sind am Schluß dieses Artikels (unter 5) tabellarisch wiedergegeben.

2b) Auftriebsmethode. Die Auftriebsmethode beruht auf dem sogenannten Archimedesschen Prinzip, welches besagt, daß ein Körper, wenn man ihn in irgendein umgebendes Mittel bringt, soviel an Gewicht verliert, wie ein gleichgroßes Volumen des umgebenden Mittels wiegt. Die Wirkung ist qualitativ dieselbe, ob das Mittel flüssig oder gasförmig ist.

Die Erscheinung des Gewichtsverlustes durch Auftrieb wird noch an anderer Stelle (vgl. den Artikel „Massenmessung" 6) behandelt. Dort ist es der Auftrieb der je nach ihrem augenblicklichen spezifischen Gewicht verschieden wirkenden atmosphärischen Luft, welcher die Ursache wird, daß man alle Wägungen auf den luftleeren Raum bezieht, das heißt alle Wägungsresultate, um sie untereinander vergleichbar zu machen, auf das Fehlen jeglichen umgebenden Mittels umrechnet.

Ist A das Gewicht eines Körpers im luftleeren Raume, B sein Gewicht in einem umgebenden Mittel vom spezifischen Gewicht s, wobei natürlich die zu der Wägung verwendeten Gewichtsstücke bereits auf den luftleeren Raum bezogen sind, so ist das spezifische Gewicht S des Körpers

$$S = \frac{A}{A-B} \cdot s$$

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts eines Körpers nach der Auftriebsmethode verwendet man als das den Körper umgebende Mittel in der Regel destilliertes möglichst luftfreies Wasser; es ist dann in die obige Gleichung für s derjenige Wert des spezifischen Gewichts des Wassers aus der Tabelle unter 5 einzusetzen, welcher zu der Versuchstemperatur gehört.

Die Ausführung solcher Wägungen im Wasser, oder wie man auch sagt, der hydrostatischen Wägungen erfordert viel Sorgfalt.

Eine Wage, welche speziell für hydrostatische Wägungen eingerichtet ist, ist in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 31, 237—245, 1911 beschrieben und hier in Figur 2 abgebildet. Bei dieser Wage (der Wagebalken sitzt auf dem Wagegehäuse und ist in der Figur nicht sichtbar) ist die links befindliche Wagschale durch zwei Gehänge G_1 und G_2 ersetzt, welche durch einen dünnen Draht miteinander verbunden sind. Um den Abstand des unteren Gehänges von dem oberen etwas verändern zu können, ist der Draht nicht direkt, sondern mittels eines Zwischenstückes Z am Gehänge G_1 befestigt; das Zwischenstück kann durch Hineinschrauben des unteren Teiles in den oberen verkürzt, durch Herausdrehen der Schraube verlängert werden. Die Gehänge haben nicht die Form von Wagschalen, sondern werden unten und oben aus je drei, in Winkeln von 120° gegeneinander angeordneten Streben gebildet, die durch Messingstangen miteinander verbunden sind. Unterhalb des oberen Gehänges spielt ein dreizackähnlicher Support T_1, der als Arm an einem in vertikalem Bett gleitenden Schlitten U sitzt. Durch ein Zahnradgetriebe kann der Schlitten mittels einer Achse η vom Platze des Beobachters aus in der Höhe verschoben werden. Beim Hochgang des Schlittens U greift der Support T_1 durch die Streben des Gehänges G_1 hindurch und hebt die Last, die zum Teil wenigstens aus scheibenförmigen Gewichten bestehen muß, ab; das entlastete Gehänge kann dann frei zwischen den Fingern des Supports schwingen. Durch Senken des Schlittens wird umgekehrt die Last wieder auf das Gehänge G_1 aufgesetzt.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem unteren Gehänge, das sich in dem in Figur 2 der Deutlichkeit halber fortgelassenen Wassergefäß befindet. Hier ist auf dem Boden des Wassergefäßes ein Support T_2 angeordnet, welcher in gleicher Weise wie der Support T_1 durch die Streben des Gehänges G_2 hindurchgreifen kann. Das Abheben der Last (in Figur 2 ein Porzellangefäß P) geschieht durch Heben des ganzen Wassergefäßes, indem eine zweite durch η hindurchgehende Achse mittels Schraube NN den gußeisernen Teller

hebt, auf welchem das Wassergefäß ruht. — Der Wasserbehälter ist ein mit Deckel versehenes doppelwandiges rundes Metallgefäß, dessen innerer zur Aufnahme des destillierten Wassers dienender Raum verzinnt ist. Zwischen dem Mantel und Deckel einerseits und Bädern konstanter Temperatur andererseits wird mit Hilfe einer Zentrifugalpumpe eine dauernde Wasserzirkulation unterhalten.

Die hydrostatische Wägung vollzieht sich in der Weise, daß man durch das Spiel der beiden Supporte abwechselnd die Last im Wasser und die diese Last ersetzenden Gewichte in Luft an die linke Seite der Wage angreifen läßt, die zugehörigen Gleichgewichtslagen abliest, und nach bekannten Regeln (vgl. den Artikel „Massenmessung“) die Gewichtsdifferenz ermittelt. Hieraus ergibt sich dann schließlich das Gewicht B des Körpers im Wasser. — Bei der Berechnung des Gewichtes B sind die Gehänge G_1 in Luft und G_2 in Wasser nicht in Rech-

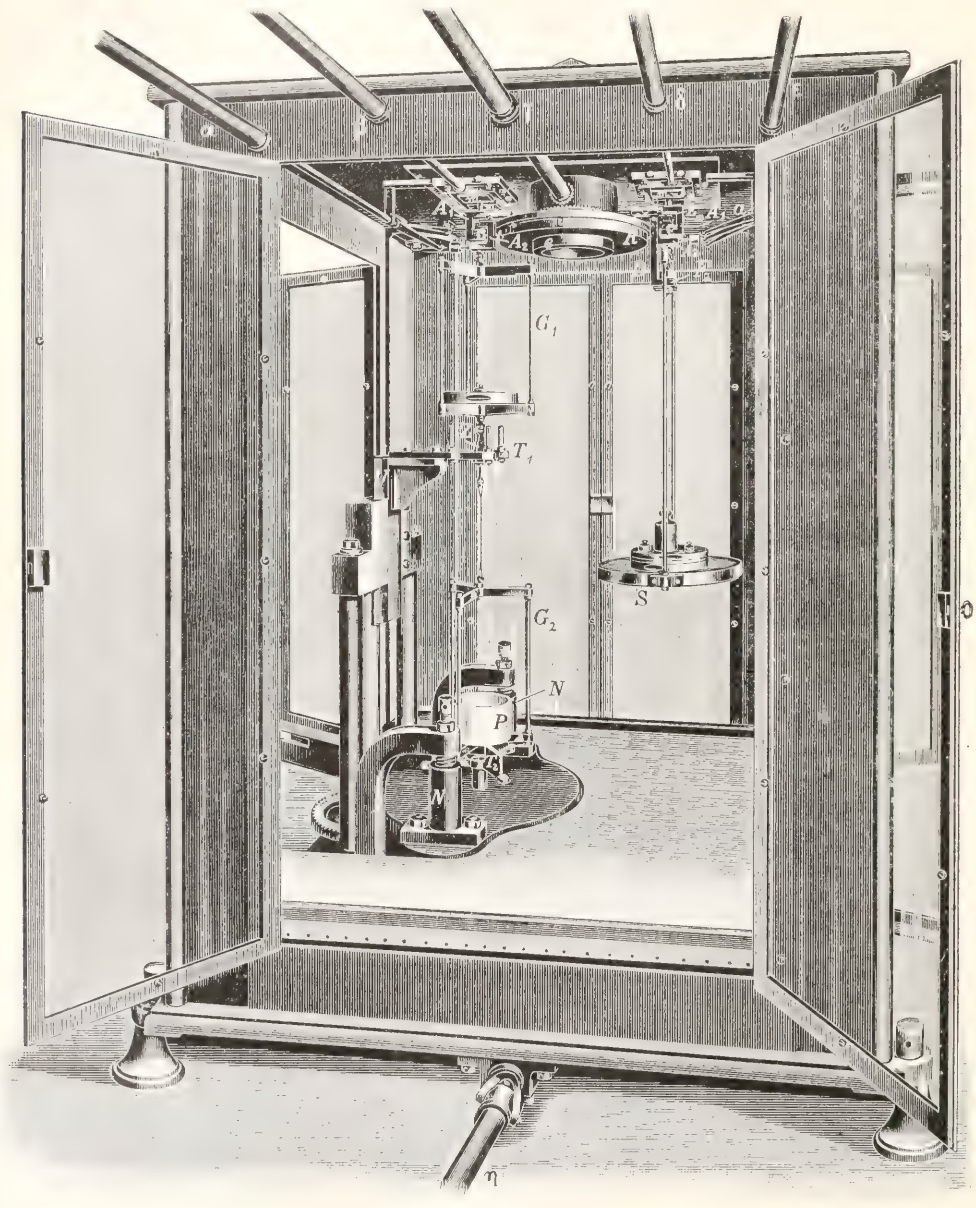


Fig. 2.

nung zu ziehen, weil sie als konstante Belastungen ebenso wie die Wagschalen in alle Wägungsresultate eingehen und somit in der Differenz herausfallen. Eine kleine Korrektion bedingt nur der Aufhängedraht zwischen beiden Gehängen, weil ein Teil von ihm sich je nach der Höhenstellung des Wassergefäßes in Luft oder in Wasser befindet.

Hydrostatische Wägungen, welche mit der beschriebenen Wage zu verschiedenen Zeiten angestellt wurden, ergaben bei 4 kg Belastung auf weniger als 1 mg übereinstimmende Resultate.

2c) Mohrsche und Westphalsche Wage. Die Mohrsche und die Westphalsche Wage benutzen die Auftriebsmethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten. Beide unterscheiden sich voneinander nur dadurch, daß die Mohrsche Wage eine gleicharmige, die Westphalsche eine ungleicharmige Wage ist. Benutzt wird in jedem Falle nur der eine Wagearm. Bei der Mohrschen Wage ist deshalb der zweite Wagearm dauernd mit einer Tara belastet, bei der Westphalschen Wage hingegen ist der zweite kürzere Wagearm gar nicht erst mit einer Wagschale versehen, sondern durch kräftigeren Ausbau selbst so schwer gemacht, daß er stets schwerer ist als der lange Wagearm mit allen vorkommenden Belastungen. Der Einfachheit halber möge hier nur die Westphalsche Wage besprochen und eine Form abgebildet werden (Fig. 3), welche die

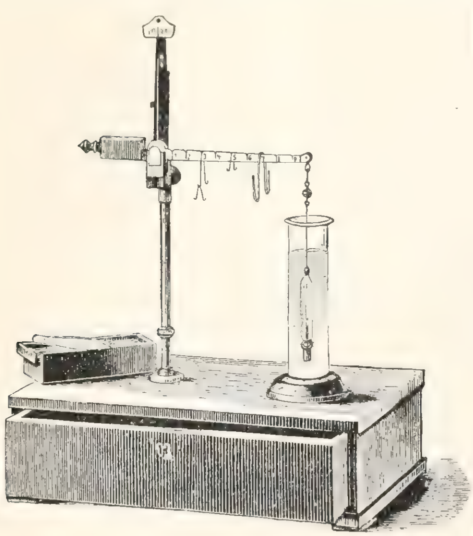


Fig. 3.

Firma L. Reimann, Berlin SO., Schmidstraße 32, in den Handel bringt und deren sämtliche Zubehörteile sich bequem transportabel in einem kleinen Kästchen unterbringen lassen.

An dem langen Arm der Westphalschen Wage ist an einem feinen Draht ein gläserner Schwimmer angehängt; die Wage befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Schwimmer in Wasser eingesenkt ist. Wird das Wasser durch eine Flüssigkeit ersetzt, die schwerer ist als Wasser, so erleidet der Schwimmer einen größeren Auftrieb, der durch zugefügte Gewichte wieder aufgehoben werden muß. Der Wagebalken der Mohrschen und Westphalschen Wage ist nun in dezimaler Einteilung mit Kerben versehen, in welche die Ausgleichgewichte, die die Form von Reitern haben, eingehängt werden. Die Reitergewichte sind ebenfalls so abgeglichen, daß jeder einer Dezimalstelle des spezifischen Gewichts entspricht. Kann man, etwa im Falle des Schwefelkohlenstoffes, Gleichgewicht dadurch herstellen, daß man den schwersten Reiter in die Kerbe 2 von der Mittelschneide aus gerechnet, den nächsten Reiter in die Kerbe 6 und endlich den leichtesten Reiter in die Kerbe 4 einhängt, so hat man damit das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffs gleich 1,264 gefunden. — Bei Benutzung der Westphalschen Wage zur Bestimmung von spezifischen Gewichten unterhalb 1 gleicht man die Wage so ab, daß der schwerste Reiter in der Kerbe 10 mit dem Schwimmer im Wasser Gleichgewicht herstellt. Sinkt dann der Schwimmer in einer Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, unter, so hat man mit dem schwersten Reiter auf Kerbe 9 usw. zurückzugehen und findet damit auch für das spezifische Gewicht eine Zahl kleiner als 1. Im Falle der Figur 3 hängt der schwerste Reiter in Kerbe 7, der nächste in Kerbe 3, von den leichtesten Reitern, die sich addieren, hängt einer in 5, der andere greift mittelbar bei 2 an; also ist das spezifische Gewicht der im Standglas befindlichen Flüssigkeit 0,737.



Fig 4.

2d) Aräometer. Anstatt den Schwimmer der Mohrschen oder Westphalschen Wage an einem Wagebalken aufzuhängen und seinen Auftrieb durch Gewichte am Wagebalken auszugleichen, kann man ihn so stabilisieren, daß er für sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit schwimmt. Der einfachste Fall dieser Art ist in Figur 4 anschaulich gemacht. Der Schwimmer trägt mittels eines Stiels einen Teller S, welcher der Aufnahme von Gewichtsstücken dient. Die Last der Gewichtsstücke wird so bemessen, daß der Schwimmer stets gleich weit in die Flüssigkeit einsinkt, was man daran erkennt.

daß eine am Stiel angebrachte Marke genau in der Flüssigkeitsoberfläche liegt. Hat der Schwimmer selbst das Gewicht P und bedarf er einer Gewichtsauflage von p bzw. p′ g, um bis zur Marke am Stiel in Wasser bezw. einer anderen zu untersuchenden Flüssigkeit unterzusinken, so hat die letztere das spezifische Gewicht $s = \frac{P+p'}{P+p}$. Diese Beziehung folgt unmittelbar aus der Definition des spezifischen Gewichts und dem Archimedesschen Prinzip, denn die verdrängte Wassermasse wiegt $P+p$, die verdrängte Flüssigkeitsmasse $P+p'$, die Flüssigkeit wiegt somit $\frac{P+p'}{P+p}$ mal mehr als ein gleiches Volumen Wasser. — Die Gewichtsaräometer lassen in der abgebildeten Form nicht die größte Genauigkeit erreichen, weil verschiedene Flüssigkeiten sehr verschiedene kapillare Einflüsse ausüben. Man hat diese Fehlerquelle durch die Konstruktion ganz in der Flüssigkeit untersinkender Aräometer zu beseitigen oder zu verringern versucht, doch kann darauf hier nicht näher eingegangen werden.

Weit mehr als die Gewichtsaräometer sind die Skalenaräometer oder Senkwagen (auch Densimeter genannt) im Gebrauch. Ein Skalenaräometer, wie es in Figur 5 abgebildet ist, besteht aus einem gläsernen Hohlkörper, an welchen sich nach unten ein kleineres mit Quecksilber beschwertes Gefäß ansetzt, welches, infolge der Verlegung des Schwerpunktes des Systems weit nach unten, dem gläsernen Hohlkörper die Fähigkeit des aufrechten Schwimmens verleiht. Nach oben setzt sich der gläserne Hohlkörper in einen dünnen Stiel, die sogenannte Spindel fort, welche zuweilen eine aufgeätzte Teilung, meist eine eingeschobene Papierskale trägt. Bringt man die Senkwage in irgendeine Flüssigkeit, so wird sie bis zu einem bestimmten Skalenstrich einsinken, an welchem man das spezifische Gewicht ablesen kann. Die Teilung auf der Spindel nach spezifischem Gewicht wächst von oben nach unten entsprechend dem Umstande, daß das Aräometer um so tiefer in die Flüssigkeit einsinkt, je leichter diese ist. — Das Skalenaräometer ist kein absolutes Instrument, sondern muß durch Eintauchen in Flüssigkeiten von bekanntem spezifischem Gewicht geeicht werden. In der Regel ist das bereits vom Verfertiger des Instrumentes geschehen, der die Skale der Eichung entsprechend herstellte und in der Spindel befestigte; man kann sich dann bei größeren Ansprüchen an die Genauigkeit darauf beschränken, übrig gebliebene kleine Abweichungen festzustellen und ihnen durch Anbringen von Korrektionen an die direkten Ablesungen Rechnung zu tragen. Außerdem kann man ebenso wie bei Massenstücken (Gewichtssätzen) Aräometer durch die Eichungsbehörden, in letzter Instanz durch die Kaiserliche Normal-Eichungskommission auf ihre Richtigkeit prüfen, bezw. die Abweichungen von dem Sollwert feststellen lassen.



Fig. 5.

Aräometer, welche ein weites Gebiet spezifischer Gewichte zu messen gestatten sollen, sind natürlich nur einer geringen Genauigkeit fähig. Man hilft sich hier in der Weise, daß man Aräometersätze herstellt, deren einzelne Instrumente nur immer ein kleineres Gebiet umfassen und mit ihren Angaben übereinandergreifen.

2e) Pyknometer. Pyknometer oder Wägefläschchen sind kleinere oder größere Gefäße von bekanntem Volumen, welche man mit der zu untersuchenden Substanz füllt, deren Masse man alsdann durch Wägung bestimmt. Wäre wirklich das Hohlvolumen des Gefäßes bekannt, so würde man mit dem Pyknometer auf diese Weise die Dichte bestimmen; tatsächlich kennt man aber nicht das Volumen des Gefäßes durch lineare Ausmessung in Kubikzentimetern, sondern man hat auch dieses durch Auswägen in Millilitern gefunden (vgl. den Artikel „Raummessung“). Man findet mit dem Pyknometer also auch wieder nur das spezifische Gewicht, indem man durch Wägung bestimmt, wieviel mal schwerer eine ein Gefäß füllende Substanz ist als die das Gefäß füllende Wassermenge. Man verfährt in der Weise, daß man das Pyknometer einmal leer (Gewicht G), dann mit Wasser gefüllt (G_w), schließlich mit der Substanz unbekannten spezifischen Gewichts gefüllt (G_x) wägt; dann ist das gesuchte spezifische Gewicht

$$s = \frac{G_x - G}{G_w - G}.$$

Ist das Volumen scharf genug begrenzt, so ist die Pyknometermethode großer Genauigkeit fähig. Will man diese aber erstreben, so ist zu berücksichtigen, daß die Temperatur das Resultat mehrfach beeinflußt. Am einfachsten liegen die Verhältnisse noch, wenn man das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur ermittelt, bei welcher man das Gefäß mit Wasser ausgewogen hat; in diesem Falle wird nämlich die Wärmeausdehnung des Pyknometers eliminiert, und es ist der obige Ausdruck nur mit dem spezifischen Gewicht des Wassers

bei der Beobachtungstemperatur, wie es der Tabelle am Ende dieses Artikels zu entnehmen ist, zu multiplizieren. Haben diese einfachen Verhältnisse nicht statt, so muß man noch die Abhängigkeit des Gefäßvolumens von der Temperatur berücksichtigen.

2f) Schwebemethode. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts sehr fein verteilter, etwa pulverförmiger Körper, unter besonderen Umständen auch anderer Körper, bedient man sich der sogenannten Schwebemethode. Man bringt den Körper in eine Flüssigkeit und bestimmt nicht wie bei den Aräometern das Gewicht, wodurch der Körper zum Schweben kommt, sondern gleicht umgekehrt die Flüssigkeit durch Mischen mit anderen Flüssigkeiten so ab, daß der Körper sich in dem Gemisch nicht oder doch nur außerordentlich langsam zu Boden setzt. In diesem Falle ist das spezifische Gewicht des Körpers gleich dem spezifischen Gewicht des Flüssigkeitsgemisches; man ermittelt das letztere nach den üblichen Verfahren. Als für die Ausführung von Beobachtungen nach der Schwebemethode geeignete Flüssigkeiten nennt Kohlrausch Mischungen von Chloroform (spezifisches Gewicht 1,5) oder Bromoform (2,9) oder Methylenjodid (3,3) mit Benzol (0,88), Toluol (0,89), Xylol (0,87), Acetylentetrabromid (3,0) oder wässerige Lösungen von Kaliumquecksilberjodid (bis 3,20). Bei den Mineralogen sind gebräuchlich: Kaliumquecksilberjodid (Thouletsche Lösung), Bariumquecksilberjodid (Rohrbachsche Lösung); Borwolframsaures Cadmium (Kleinsche Lösung).

3. Bestimmung des spezifischen Gewichts. 3a) Feste Körper. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper bedient man sich soweit angängig der hydrostatischen Methode, wie sie unter 2b beschrieben ist. Ist w_t das spezifische Gewicht des Wassers bei der Beobachtungstemperatur t (vgl. die Tabelle am Schluß dieses Artikels), so liefert die Methode das spezifische Gewicht des Körpers gleichfalls bei der Temperatur t als

$$s_t = \frac{A}{A-B} \cdot w_t,$$

wo A das Gewicht des festen Körpers im leeren Raum, B sein Gewicht im Wasser bedeutet. Hieraus ergibt sich wie unter 1 ausgeführt, das spezifische Gewicht des Körpers bei der Normaltemperatur 0°

$$s_0 = (1+3\beta t)s_t.$$

Zur Aufnahme des Körpers im Wasser dient ein Gehänge, wie es oben beschrieben ist; beim Aufsetzen auf das Gehänge ist sorgfältig darauf zu achten, daß alle Luftblasen vom Körper und vom Gehänge entfernt werden.

Feste Körper, welche in Wasser löslich sind, wägt man in einer anderen Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht aber bekannt sein muß; in die vorstehende Formel tritt dann statt w_t das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit bei der Temperatur t ein.

Ist der Körper leichter als Wasser, erfährt er also einen Auftrieb, der ihn teilweise über die Oberfläche der Flüssigkeit heben würde, so wird es manchmal möglich sein, ihn in einer leichteren Flüssigkeit als Wasser, etwa in Alkohol oder Aether zum Untersinken zu bringen und dann wie vorher zu verfahren; auch kann man, insonderheit bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit, den Auftrieb durch eine starre Verbindung auf die Wagschale wirken lassen und durch Gewichtsstücke in Luft äquilibrieren. Man kann den Körper aber auch mit einem spezifisch schwereren verbinden und beide zusammen wägen. Das spezifische Gewicht des schwereren Körpers, welches bekannt sein muß, ist dann entsprechend in Rechnung zu stellen.

Zerkleinerte oder pulverförmige Körper hängt man in passend geformten Körbchen an die Wage. Oft ist für diese Zwecke das Gewichtsaräometer bequem und brauchbar, welches dann selbst mit einem Teller oder Körbchen unter Wasser versehen sein muß. Man hat das Gewichtsaräometer unter Beobachtung der Marke am Stiel dreimal im Wasser zu äquilibrieren; einmal nur durch das Gewicht p in der Luft, ferner durch den zu untersuchenden Körper x + Gewicht p′ in der Luft, endlich durch den Körper x im Wasser und Gewicht p″ in der Luft. Dann ist das spezifische Gewicht des Körpers

$$s_x = \frac{p-p'}{p''-p'};$$

das Gewicht des Aräometers selbst braucht nicht bekannt zu sein.

Ist es aus irgendwelchen Gründen nicht möglich den Körper vom absoluten Gewicht p im Wasser unterhalb der Wage aufzuhängen, so kann man ihn an einem Faden schwebend in ein Gefäß mit Wasser tauchen, welches auf der einen Schale einer austarierten Wage steht. Die belastete Seite der Wage wird dann um soviel schwerer, wie eine Wassermenge von gleichem Volumen wie der Körper wiegt. Beträgt also die Gewichtszunahme des Wassergefäßes a, so ist das spezifische Gewicht des Körpers

$$s_{x'} = \frac{p}{a}.$$

Feste Körper in kleineren Stücken lassen sich oft bequem mit Hilfe von Pyknometern bestimmen. Man wägt zunächst das Pyknometer mit Wasser bis zur Marke gefüllt gleich p′, bringt dann den Körper vom absoluten Gewicht p ins Pyknometer, stellt wieder auf die Marke ein und wägt abermals, wobei sich

das Gewicht des Pyknometers gleich p'' ergeben möge. Dann ist durch den Körper eine Wassermenge vom Gewicht p+p'—p'' zum Ausfließen gebracht und es ergibt sich das gesuchte spezifische Gewicht

$$s_x = \frac{p}{p + p' - p''}$$

Sehr geeignet ist die Pyknometermethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts pulverförmiger Körper und geschichteter Massen (z. B. Getreide) einschließlich der Zwischenräume. Als Pyknometer dient dann ein einfaches Hohlmaß, dessen Wasserinhalt a als Differenz des gefüllten p_1 und des leeren Gefäßes p_2 ein für allemal bestimmt ist,

$$a = p_1 - p_2.$$

Wiegt das Gefäß jetzt mit der zu untersuchenden Masse gefüllt p_3, so ist das spezifische Gewicht dieser Masse

$$s = \frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$$

Getreidewagen sind häufig so eingerichtet, daß das Gewicht des leeren Gefäßes für sich austariert ist und die bei gefülltem Gefäß auf der anderen Seite der Wage zuzufügenden Gewichtsstücke aus der Summation der ihnen aufgeschlagenen Zahlen direkt das spezifische Gewicht des zu bestimmenden Körpers ergeben.

Das spezifische Gewicht solcher geschichteten Massen wird sehr verschieden gefunden, je nachdem man sie fest oder lose packt; eine Fehlerquelle der Methode liegt auch darin, daß es schwer ist, zu erkennen, ob das benutzte Maßgefäß, welches naturgemäß eine große freie Oberfläche hat, richtig gefüllt ist. Da Getreidewagen oder, wie man sie meist nennt, Getreideprober im Deutschen Reiche eichfähig sind, so sind zur Vermeidung dieser Unsicherheiten seitens der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission bestimmte Vorschriften über den Gebrauch dieser Instrumente erlassen. Vielfach benutzt man, um jede Willkür auszuschließen, automatisch arbeitende Getreideprober. Bei diesen läuft das Getreide aus einer bestimmten Höhe in das Maß ein und das reichlich gefüllte Gefäß wird durch einen ebenfalls automatisch betätigten Hebel abgestrichen, d. h. es wird durch ein über den Rand des Gefäßes gleitendes scharfkantiges Holz oder Eisen alles Material entfernt, welches über die Höhe des Randes hinausragt.

3b) Flüssigkeiten. Soll die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten mit größtmöglicher Genauigkeit ausgeführt werden, so bedient man sich, wie bei festen Körpern, wiederum der Wägungsmethode. Man verfährt genau wie dort, indem man die zu untersuchende Flüssigkeit in ein hinsichtlich seines spezifischen Gewichts bekanntes Gefäß füllt und mit diesem zusammen in Wasser wägt; der Einfluß des Gefäßes kann in Rechnung gezogen oder auch, wenn man einander entsprechende Wägungen mit gefülltem und leerem Gefäß anstellt, eliminiert werden. An diesen Fall der Bestimmung des spezifischen Gewichts einer Flüssigkeit ist bei der Betrachtung der Figur 2 zu denken. In dem dort mit P bezeichneten Porzellangefäß wurde eine Quecksilbermenge von etwa 9 kg Gewicht in Wasser von verschiedenen Temperaturen gewogen. Man erhielt somit das spezifische Gewicht des Quecksilbers ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen, woraus sich leicht seine Volumänderung bei der Erwärmung, sein Ausdehnungskoeffizient, berechnen läßt.

Die Methode würde versagen, wenn sich die zu untersuchende Flüssigkeit mit Wasser mischt. Man könnte dann die Wägungen in einer anderen Flüssigkeit bekannten spezifischen Volumens ausführen; häufig ist es aber bequemer die Verhältnisse umzukehren und einen festen Körper von bekanntem spezifischem Gewicht u_t in der zu bestimmenden Flüssigkeit vom unbekannten spezifischem Gewicht z_t zu wiegen. Ist wiederum A das Gewicht des festen Körpers im leeren Raum, B sein Gewicht in der Flüssigkeit, so ist

$$z_t = \frac{A - B}{A} u_t.$$

Ist α der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit (vgl. unter 1), so ergibt sich schließlich das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0°

$$z_0 = z_t (1 + \alpha t).$$

Diese Methode ist benutzt worden, um die Aenderung des spezifischen Gewichts des Wassers, wovon schon oben (vgl. 2a und Fig. 1) die Rede war, mit höchster Genauigkeit zu ermitteln. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den nach der Methode der kommunizierenden Röhren erhaltenen vorzüglich überein.

Eine für praktische Zwecke äußerst bequeme Gestalt nimmt die Auftriebsmethode bei Benutzung der Mohrschen und Westphalschen Wage an (vgl. unter 2c). Bei gleichbleibender Temperatur der Flüssigkeit ist, wie die vorstehende Formel lehrt, ihr spezifisches Gewicht proportional dem Auftrieb und darum, wie an obiger Stelle beschrieben ist, direkt aus der Größe von Reitergewichten zu entnehmen, welche an dezimal geteilten Stellen des Wagebalkens aufgesetzt sind. Die Mohr-Westphalsche Wage ist daraufhin zu eichen bezw. zu prüfen, daß sie in Wasser von der Temperatur t dasjenige spezifische Gewicht angibt, welches in der am Schluß dieses Abschnitts abge-

druckten Tabelle zu t gehört. Zeigt die Wage w_t' statt w_t, so sind ihre Angaben sämtlich mit $w_t : w'_t$ zu multiplizieren. Nach Anbringung dieser Verbesserung liefert die Wage z_t, woraus bei Bedarf z_0 leicht berechnet werden kann. — Bei größerer Sorgfalt, insonderheit, wenn man als Aufhängedraht für den Schwimmer einen feinen, platinierten Platindraht, der von Flüssigkeiten benetzt wird, verwendet, kann man mit der Mohr-Westphalschen Wage noch die vierte Dezimale des spezifischen Gewichts mit einiger Genauigkeit bestimmen.

Ueber die Benutzung der Gewichtsaräometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten ist dem unter 2d Gesagten nichts wesentliches mehr hinzuzufügen; dagegen mögen hier noch einige Bemerkungen über Skalenaräometer Platz finden.

Der mit Skalenaräometern erreichbaren Genauigkeit ist durch Kapillareinflüsse eine Grenze gesetzt, welche nicht nur je nach der zu untersuchenden Flüssigkeit sich systematisch ändern, sondern sich oft auch in unkontrollierbarer Weise äußern; im letzteren Falle werden die Unregelmäßigkeiten vielfach durch ungenügende Reinheit der Spindel bedingt. Die systematischen Fehler infolge der Kapillarität kann man vermeiden, wenn man das Aräometer mit derselben Flüssigkeit eicht, in welcher man es später benutzen will. — Die Ablesung des Skalenaräometers soll allgemein an der Oberfläche erfolgen, indem man von unten her durch die Flüssigkeit hindurchsieht und das Auge so hält, daß die Durchschneidungsfläche als Linie erscheint. Diese Festsetzung ist nötig, da der Spindel stets ein kapillarer Wulst der Flüssigkeit anhaftet.

Die Einteilung der Aräometerspindeln nach spezifischem Gewicht nimmt in neuerer Zeit mehr und mehr zu. Daneben sind noch vielfach Aräometer mit Teilungen nach sogenannten „Dichtigkeitsgraden" im Gebrauch. Verbreitet ist besonders die Rechnung nach Beauméschen und Twaddellschen Graden, deren Beziehung zum spezifischen Gewicht deshalb hier wiedergegeben werden mag.

Spez. Gewicht	Grad Beaumé	Grad Twaddel
1,0	0,0	0
1,1	13,2	20
1,2	24,2	40
1,3	33,5	60
1,4	41,5	80
1,5	48,4	100
1,6	54,4	120
1,7	59,8	140
1,8	64,5	160
1,9	68,6	180
2,0	72,6	200

Spez. Gewicht	Grad Beaumé
1,00	10,0
0,95	17,7
0,90	26,1
0,85	35,6
0,80	46,3
0,75	58,4

Skalenaräometer sind vielfach für bestimmte Zwecke im Gebrauch und alsdann hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Angaben auf eine hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht. In erster Linie stehen die Alkoholometer, welche namentlich infolge ihrer Verwendung seitens der Steuerbehörden im praktischen Leben eine große Bedeutung erreicht haben und in unzähligen Exemplaren in allen Kulturstaaten verbreitet sind. Andere Aräometer dienen speziell zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Lösungen und Mischungen und geben dann oft nicht dieses, sondern sofort den meist mehr interessierenden Gehalt der Lösung an gelöstem Stoff oder an dem Hauptbestandteil an. Solche Aräometer hat man beispielsweise für Zuckerlösungen, für Schwefelsäure-Wasser-Mischungen u. a. m. Wieder andere Aräometer dienen zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch und geben statt des spezifischen Gewichts diesen in Prozenten an usw.

Pyknometer wendet man zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten meist nur dann an, wenn für die Untersuchung nur kleine Substanzmengen zur Verfügung stehen. Figur 6 zeigt nach Kohlrausch eine Reihe brauchbarer Formen, welche ganz oder bis zu einer Marke einmal mit Wasser, späterhin mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt und gewogen werden. Die Füllung geschieht entweder mit einem Trichter (Formen 1, 2, 3), oder wie bei 5 durch Ansaugen der Flüssigkeit. Die Thermometer dienen zur Temperaturbestimmung während der Beobachtung; die Formen (1, 2 ,5), welche keine eingeschliffenen oder eingeschmolzenen Thermometer haben, werden im Wasserbade gefüllt, dessen Temperatur man ermittelt. — Die Genauigkeit der pyknometrischen Meßmethode ist trotz der Kleinheit der Wägefläschchen eine recht hohe.

Statt der in Figur 6 abgebildeten Pyknometer kann man natürlich auch irgendwie anders geformte, räumlich begrenzte Gefäße zum gleichen Zwecke benutzen. Unter anderem können hierzu alle Gefäße verwendet werden, welche sonst der Abmessung bestimmter Volumina dienen, wie Meßflaschen, Meßzylinder, Pipetten, Büretten (vgl. den Artikel „Raummessung"). Alle diese Gefäße sind durch Auswägen kalibriert;

ihre Teilung entspricht also eigentlich nicht Kubikzentimetern, sondern Gramm Wasser von 4°. Füllt man also ein solches Gefäß entweder ganz (Meßflasche, Pipette) oder bis zu einem Teilstrich (Meßzylinder, Bürette) und wägt den in ein Wägegefäß ausgelaufenen Inhalt, so erhält man in dem Quotienten aus Gewicht und Gefäßvolumen das spezifische Gewicht. Zu beachten ist, daß man auf

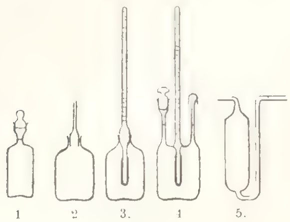


Fig. 6.

diese Weise nicht den ganzen Inhalt des Gefäßes wägen kann, weil ein Teil der Flüssigkeit das Meßgefäß benetzt und bei der Entleerung darin zurückbleibt. Diesem Umstande ist vielfach bereits Rechnung getragen, wenn das kalibrierte Gefäß für Auslauf oder Ausguß geeicht war; sonst verfährt man bei Meßzylindern und Büretten umgekehrt, indem man mit ihrer Hilfe das Volumen einer zuvor gewogenen Flüssigkeitsmenge ermittelt, oder aber indem man Meßflaschen und Pipetten ebenso wie die in Figur 6 abgebildeten Pyknometer erst leer und dann mit der Flüssigkeit gefüllt wägt.

3c) Gase. Das spezifische Gewicht der Gase wird entweder ebenso wie dasjenige der festen und flüssigen Körper auf Wasser von 4° C oder auf Luft als Einheit bezogen (vgl. unter 1). Man erhält das spezifische Gewicht der ersteren Art aus demjenigen der letzteren Art durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht der Luft selbst, bezogen auf Wasser von 4° C.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase ist darauf zu achten, daß Gase ihr spezifisches Gewicht unter dem Einfluß von Temperaturänderungen weit mehr ändern, als feste und flüssige Körper, und daß infolgedessen die Reduktionen auf eine Normaltemperatur, welche dort den Charakter kleiner Korrektionen hatten, hier recht beträchtliche Werte annehmen.

Außer von der Temperatur ist das spezifische Gewicht der Gase in hohem Grade auch vom Druck abhängig, welcher bei festen und flüssigen Körpern in der Regel überhaupt nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Das Gesetz, nach welchem sich das spezifische Gewicht der Gase mit der Temperatur und mit dem Druck ändert, ist ein sehr einfaches und ist — abgesehen von kleinen Abweichungen, die hier außer Betracht bleiben können — für alle Gase das gleiche. Ist s das spezifische Gewicht eines Gases bei p mm Druck und bei der Temperatur t°, so ist das spezifische Gewicht des Gases im „Normalzustand“ d. h. bei p=760 mm und 0°

$$s_0 = s(1+\alpha t) \cdot \frac{760}{p}$$

Hier bedeutet α den Ausdehnungskoeffizienten des Gases, welcher für alle permanenten, d. h. von ihrem Verflüssigungspunkt weit genug entfernten Gase nahezu den gleichen Wert $\alpha = 0{,}00367$ hat. — Aus der hingeschriebenen Formel folgt, daß sich die spezifischen Gewichte zweier Gase im gleichen Zustande (d. h. für gleiches p und gleiches t) wie die spezifischen Gewichte der beiden Gase im Normalzustande verhalten. Das spezifische Gewicht eines Gases bezogen auf Luft kann man also auch definieren als die Zahl, die angibt, wieviel mal ein abgegrenztes Volumen dieses Gases schwerer ist als ein gleichgroßes Volumen Luft im selben Zustande, d. h. unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur.

Die atmosphärische Luft ist bekanntlich kein einheitliches Gas, sondern ein der Hauptsache nach aus Sauerstoff und Stickstoff bestehendes Gemenge welches noch durch die Edelgase verunreinigt ist. Ihre Zusammensetzung ist auf der Erdoberfläche überall die gleiche; Ramsay gibt hierfür folgende Zahlen an:

	Sauerstoff	Stickstoff	Argon	Krypton
Vol.-%	21,0	78,05	0,95	—
Gew.-%	23,2	75,5	1,3	0,028

	Xenon	Neon	Helium
Vol.-%	—	0,00123	0,00040
Gew.-%	0,005	0,00086	0,000056

Dazu treten wechselnde Mengen von Kohlensäure und Wasserdampf.

Das spezifische Gewicht der atmosphärischen Luft ließe sich aus demjenigen seiner Bestandteile nach der Mischungsregel berechnen; einfacher ist die direkte experimentelle Bestimmung. Als Mittel der besten Beobachtungen wird für das spezifische Gewicht der trockenen, kohlensäurefreien atmosphärischen Luft bezogen auf Wasser von 4° C der Wert 0,0012928 angegeben. Diese Zahl gilt für den Normalzustand der Luft bei 0° und 760 mm Druck. Streng genommen muß man noch hinzufügen, daß dabei der Druck im Meeresniveau unter 45° Breite gemessen ist, denn an einem anderen Orte der Erde hat die Quecksilbersäule von 760 mm Höhe ein anderes Gewicht als unter 45° Breite im Meeresniveau; beispielsweise ist sie am Aequator leichter, bei dem gleichen

abgelesenen Druck ist also die Luft dort weniger zusammengepreßt, ihr spezifisches Gewicht ist kleiner. Zahlenmäßig ändert sich das spezifische Gewicht der Luft, wie überhaupt jedes Gases in mittlerer Breite auf $\pm 1^0$ Abweichung von 45^0 um $\pm \frac{1}{11000}$ seines Wertes.

Auf je 0,01 Vol.-% Kohlensäure ändert sich das spezifische Gewicht der Luft um $+\frac{1}{19000}$ seines Wertes. — Feuchte atmosphärische Luft kann bis zu 1% leichter se n als trockene; im allgemeinen sind die Abweichungen erheblich kleiner.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase bedient man sich in der Technik fach der Methode der kommunizierenden Röhren; die Methode liefert in diesem Falle allerdings nur eine geringe Genauigkeit, die Genauigkeit reicht aber in der Regel dazu aus, um aus dem spezifischen Gewicht einen Schluß auf die Zusammensetzung des untersuchten Gases bezw. Gasgemisches zu ziehen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Gases ist also in diesem Falle nur Mittel zu einem anderen Zweck.

Die Apparatur besteht wesentlich aus zwei vertikalen Röhren, welche mit den auf ihr spezifisches Gewicht zu vergleichenden Gasen gefüllt sind. Kommunizieren beide Gassäulen an ihrem oberen Ende mit der Atmosphäre, d. h. übt die Atmosphäre hier auf beide Gassäulen den gleichen Druck aus, so üben die Gase ihrerseits auf einen etwa vorhandenen unteren Abschluß der Röhren nicht mehr den gleichen, sondern einen größeren oder geringeren Druck aus, je nachdem das eine oder andere der beiden Gase schwerer oder leichter ist als die atmosphärische Luft. Läßt man also die beiden vertikalen Röhren die Schenkel eines empfindlichen Manometers bilden, so wird dieses im Falle, daß die beiden Röhren mit verschiedenen Gasen gefüllt sind, einen Druckunterschied anzeigen. Sei H die Höhe der einen Gassäule vom kleineren spezifischen Gewicht s_2, $H+h$ die Höhe der zweiten Säule vom spezifischen Gewicht s_1, wo also h der am Manometer abgelesene Ueberdruck ist, so gilt, wenn s_1 und s_2 auf Wasser als Einheit bezogen sind und die manometrische Flüssigkeit das spezifische Gewicht s besitzt

$$(H+h)s_1 = Hs_2 + hs.$$

Daraus folgt:

$$s_1 = \frac{H.s_2 + h.s}{H+h}$$

und

$$s_2 = \frac{(H+h)s_1 - hs}{H}.$$

Ist das eine der beiden Gase Luft, so ist, je nachdem es sich um die Bestimmung eines schwereren oder leichteren Gases handelt, in der ersten Gleichung s_2 oder in der zweiten Gleichung s_1 gleich dem spezifischen Gewicht der Luft bei der Gastemperatur t, also gleich $\frac{0{,}0012928}{1+\alpha t}$ einzusetzen, wo α wiederum den Ausdehnungskoeffizienten der Luft $\alpha = 0{,}00367$ bezeichnet. — Sind beide Gassäulen gleich temperiert und ist die Kenntnis des spezifischen Gewichts des unbekannten Gases nur bei 0^0 erwünscht, so kann man von der Temperaturreduktion ganz absehen und in der ersten Gleichung s_2, in der zweiten Gleichung $s_1 = 0{,}0012928$ einsetzen.

Die Druckdifferenz h ist eine sehr kleine Größe und um so kleiner, je größer das spezifische Gewicht der manometrischen Flüssigkeit ist; es werden also hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Druckmessung gestellt (vgl. den Artikel „Druckmessung"). Toepler (Wied. Ann. 56, 611, 1895) verwendet z. B. in einem ähnlichen Falle als Manometer ein unter sehr stumpfem Winkel geknicktes Glasrohr von etwa 3 mm Weite, welches mit Petroleum oder Xylol gefüllt ist. Andere Meßanordnungen vgl. bei O. Krell sen., Hydrostatische Meßinstrumente, Berlin, Springer 1897 und Zeitschr. f. Instrumentenkunde 16, 342—343, 1896.

Bei der Benutzung der beschriebenen Anordnung zur Gasanalyse läßt man in der Regel das zu untersuchende Gas in kontinuierlichem Strome die eine vertikale Röhre durchfließen, während die andere mit Luft gefüllt ist. Man hat dann bei der Beobachtung des Manometers eine dauernde Kontrolle über den jeweiligen Zustand des Gases und kann alle zeitlichen Veränderungen der Zusammensetzung des Gases bequem erkennen.

Wie die Methode der kommunizierenden Röhren vermag auch die Auftriebsmethode bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase keine allzu große Genauigkeit zu liefern. Die Methode ist in der Form angewendet worden, daß man einen leichten Schwimmer nacheinander in Luft und in dem zu untersuchenden Gase wägt; aus der Gewichtsdifferenz und dem Volumen des Schwimmers bzw. seinem Gewicht im Vakuum und im Wasser läßt sich dann das spezifische Gewicht des Gases durch dasjenige der Luft ausdrücken. Die Wägung des Schwimmers in Luft bietet keine Schwierigkeit, sofern man nur in der Lage ist, die Temperatur der Luft konstant zu halten und zu messen. Schwieriger ist die Wägung des Schwimmers in einem anderen Gase, da der Aufhängedraht durch den Deckel des mit dem Gase gefüllten, im übrigen geschlossenen Gefäßes hindurchgeführt werden muß und auf dem gleichen Wege durch Diffussion eine Verunreinigung des zu untersuchenden Gases eintritt. Die Gefahr der Diffusion ist um so

kleiner, je schwerer das Gas ist, immerhin ist sie eine Fehlerquelle, die um so stärker wirkt, je länger die Beobachtung dauert. — Verfügt man über einen großen Gasvorrat, so kann man wohl durch Anschluß an diesen das Gas im Wägegefäß dauernd unter einem, wenn auch nur kleinen Ueberdruck halten, so daß stets längs des Aufhängedrahtes ein schwacher Gasstrom ins Freie tritt und das Zurückströmen der atmosphärischen Luft verhindert.

In weitaus der Mehrzahl aller Fälle bedient man sich zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen der Pyknometermethode. Man benutzt dabei Glasballons von 1 l oder weniger Inhalt mit angeschmolzenem Glasrohr, welche durch einen gut schließenden Glashahn abgesperrt werden können; der Inhalt des Ballons sei durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber bestimmt. Man evakuiert den Glasballon und wägt ihn leer, dann füllt man ihn mit dem zu untersuchenden Gase und wägt wieder. Die Gewichtsdifferenz dividiert durch das Volumen des Ballons gibt das spezifische Gewicht des Gases.

Die Technik des Umfüllens eines Gases von einem Gefäß in ein anderes, im vorliegenden Falle in den Glasballon, erfordert einige Geschicklichkeit. Die Schwierigkeiten wachsen, wenn nur geringe Mengen des Gases zur Verfügung stehen und können dann nur durch passende Verwendung von Quecksilberpumpen überwunden werden. Darauf einzugehen ist hier nicht der Ort. — Vor Abschluß des Ballons muß man Druck (Barometerstand und Ueber- bzw. Unterdruck) und Temperatur des Gases bestimmen; die Temperatur ermittelt man am besten in einem Bade konstanter Temperatur, in welchem der Ballon sich während der Füllung befindet.

Die Methode ist einer großen Genauigkeit fähig, erfordert aber eine gute Wage, welche noch für das große tote Gewicht der Glasballons hinreichend empfindlich ist. Störend wirkt nur der während der Wägung zufolge der Schwankungen des Luftdruckes variable Auftrieb; man kann ihn eliminieren, indem man statt des einen Ballons zwei nahezu gleiche benutzt, deren einer wie vorstehend beschrieben behandelt wird und deren anderer als Tara bei den Wägungen dient. Durch Vertauschung der Funktionen der Ballons mag man die Genauigkeit der Beobachtungen noch erhöhen.

Die Methode kann sowohl zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase bezogen auf Wasser von 4° C, als auch relativ zu Luft, dienen. Ihre Genauigkeit ist groß genug, um selbst solche Gasanalysen, an welche hohe Anforderungen gestellt werden, mit Vorteil auszuführen. Wie auf Grund der Bestimmung des spezifischen Gewichts eine Gasanalyse auszuführen ist, zeigt folgendes Beispiel: Stickstoff wird neuerdings mit Hilfe der fraktionierten Destillation bei tiefer Temperatur aus flüssiger Luft gewonnen. Solcher Stickstoff, der einer Stahlflasche entnommen war, zeigte, wie durch Absorption in pyrogallussaurem Kali festgestellt wurde einen Gehalt von 2,5 Vol.-% Sauerstoff. Die übrigbleibenden 97,5 Vol.-% konnten noch erhebliche Mengen Argon enthalten, die ermittelt werden sollten. Zu diesem Zwecke führte man eine Bestimmung des spezifischen Gewichts einer der Stahlflasche entnommenen Gasprobe aus, welche den Wert 0,0012668 ergab. Bezeichnet x den Gehalt der Gasprobe an Argon in Vol.-% und sind, wie aus der Tabelle am Schluß dieses Artikels zu entnehmen ist, die spezifischen Gewichte von

Sauerstoff	0,0014292
Stickstoff	0,0012507
Argon	0,0017809

so gilt die Gleichung

$$2{,}5 \times 0{,}0014292 + (97{,}5 - x) . 0{,}0012507 + x . 0{,}0017809 = 0{,}0012668,$$

woraus der Argongehalt des Gases

$$x = 2{,}2 \text{ Vol.-\%}$$

sich ergibt.

Bei kleinen Mengen des zu untersuchenden Gases kann man auch Wägefläschchen der in Figur 6 abgebildeten oder ähnlicher Formen benutzen, die für den vorliegenden Zweck mit Hähnen versehen sein müssen. Auch diese Gefäße sind zum Zwecke der Füllung zunächst zu evakuieren; erst dann läßt man das Gas eintreten und beobachtet Druck und Temperatur. Bei reichlich zur Verfügung stehenden Gasmengen ist ein Gefäß wie Figur 6 Nr. 5 brauchbar, das man nicht erst evakuiert, sondern mit dem zu untersuchenden Gase ausspült. Ist das Gas leichter als Luft, z. B. Wasserstoff, so füllt man das Gefäßchen von oben; ist es schwerer (z. B. Argon, Kohlensäure), so läßt man den Gasstrom durch das lange Rohr von unten eintreten.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen werden noch dann und wann zwei Methoden verwendet, welche zwar nicht in den Rahmen der unter 2) skizzierten passen, die zu kennen aber in gewissen Fällen doch von Nutzen sein kann.

Die erste der beiden Methoden rührt von Bunsen her und beruht auf der physikalischen Tatsache, daß sich die spezifischen Gewichte zweier Gase nahezu umgekehrt wie die Quadrate der Ausströmungsgeschwindigkeiten verhalten, mit denen die Gase unter gleichem Druck aus einer engen Oeffnung in dünner Wand austreten. Mißt man um-

gekehrt die Zeiten, welche zwei Gasmengen gleichen Volumens zum Ausströmen aus einer solchen Oeffnung gebrauchen, so ist das Verhältnis der Quadrate der Zeiten gleich dem Verhältnis der spezifischen Gewichte der beiden Gase, oder wenn das zweite der beiden Gase Luft war, gleich dem spezifischen Gewicht des anderen Gases bezogen auf Luft als Einheit.

Nach Kohlrausch (Lehrbuch der praktischen Physik) benutzt man den in Figur 7 schematisch abgebildeten Apparat: Ein mit Hahn versehener Glaszylinder, der oben durch einen Schliff mit aufgeschmolzenem dünnem Blech mit ganz feiner Oeffnung verschließbar ist, wird über Quecksilber mit trockener Luft bzw. mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Das Gas wird durch einen aufgeschobenen Kautschukschlauch zugeführt. Bei geöffnetem Hahn wird der Zylinder zunächst durch Eindrücken in das Quecksilber von Luft befreit und mit Quecksilber gefüllt; dann, nachdem die Verbindung zum Gasreservoir hergestellt ist, hebt man den Zylinder langsam wieder in die Höhe, wobei das herausfallende Quecksilber durch einströmendes Gas ersetzt wird.

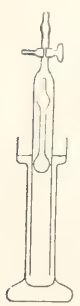


Fig. 7.

Nach Abschluß des Hahnes drückt man den Zylinder wieder — bei allen Versuchen gleich tief — in das Quecksilber ein und zwar soweit, daß der in der Figur angedeutete Schwimmer unsichtbar wird; dann öffnet man den Hahn und läßt das Gas ausströmen. Den jeweiligen Gasstand ersieht man an dem Schwimmer, der vom Quecksilber im Zylinder getragen wird und am oberen und unteren Ende je eine Marke besitzt. Man beobachtet den Zeitunterschied des Austritts der beiden Marken aus der Quecksilberoberfläche.

Die zweite nur auf Gase anwendbare Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts beruht auf einer Messung der Schallgeschwindigkeit in diesem Gase (vgl. den Artikel „Schall"). Ist für ein Gas das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen, der spezifischen Wärme bei konstantem Druck c_p zu derjenigen bei konstantem Volumen c_v also $c_p/c_v=k$ bekannt, so folgt aus der Schallgeschwindigkeit, die gleich u in m pro sec. gefunden sei, das spezifische Gewicht des Gases im Normalzustand

$$s_0=101{,}33\,.\,k\,\frac{1+\alpha t}{u^2},$$

wo wieder α = 0,00367 den Ausdehnungskoeffizienten des Gases, t die Versuchstemperatur bedeuten. — Die Methode wird nur in besonderen Fällen Anwendung finden.

4. **Bestimmung der Dichte des Wassers.** Die Dichte des Wassers wird gemäß der Definition der Dichte als die Masse in der Volumeneinheit ermittelt. Man verfährt dabei in der Weise, daß man einen regelmäßig geformten Körper linear ausmißt, so daß man sein Volumen in Kubikzentimetern angeben kann. Dann wird dieser selbe Körper im leeren Raum — in Wirklichkeit im lufterfüllten Raum mit nachheriger rechnerischer Reduktion auf den leeren Raum — und in Wasser gewogen. Die Differenz beider Wägungen, der Gewichtsverlust in Wasser gibt nach dem Archimedesschen Prinzip das Gewicht eines Volumens Wassers an, welches genau soviel Kubikzentimeter enthält wie der linear ausgemessene, regelmäßig gestaltete Körper. Man erhält also das Gewicht eines genau gekannten Wasservolumens, oder da man auf der Wage durch Vergleichung von Gewichten die Massen der Gewichte vergleicht, auch die Masse dieses Wasservolumens. Dividiert man die so gefundene Masse durch das Volumen, so bekommt man die Masse der Volumeneinheit des Wassers oder dessen Dichte.

Der bei weitem schwierigere Teil einer solchen fundamentalen Bestimmung ist die lineare Ausmessung des zu den Untersuchungen zu verwendenden Hilfskörpers.

Es möge hier kurz auf die zur Bestimmung der Dichte des Wassers im Bureau international des Poids et Mesures angestellten Versuche eingegangen werden, einerseits weil man daraus überhaupt einen Eindruck davon erhält, mit welchen Schwierigkeiten solche Messungen verknüpft sind, andererseits, weil die Versuche, welche ja nichts anderes sind als die Bestimmung des Verhältnisses des Kilogramms zu seinem ursprünglichen Definitionswert und recht eigentlich zu diesem Zweck angestellt wurden, der Sicherung des metrischen Maßsystems gedient haben und ein ergänzendes Gegenstück zu der Ausmessung des Meters in Lichtwellenlängen bilden (vgl. den Artikel „Längenmessung", der auch sonst zum Verständnis der folgenden Ausführungen herangezogen werden möge).

Im Bureau international wurde die lineare Ausmessung der regelmäßig gestalteten Körper nach drei Methoden ausgeführt.

a) Guillaume benutzte im Jahre 1908 drei Bronzezylinder, deren Höhe jedesmal mit dem Durchmesser nahe übereinstimmte und 10 bzw. 12 bzw. 14 cm betrug, und bestimmte die Linearabmessungen unter Benutzung aller neueren Verbesserungen der Metronomie durch sorgfältige Beobachtungen auf dem Komparator. Er fand die Dichte des Wassers bei 4° C

mit Zylinder	Nr. 1	0,9999749 g/cm³
„ „	Nr. 2	0,9999655 „
„ „	Nr. 3	0,9999672 „

und leitete hieraus als wahrscheinlichsten Wert der Dichte 0,999971 g/cm³ ab.

b) Chappuis verwendete Würfel aus Crownglas von nahezu 4, 5 und 6 cm Kantenlänge. Um die Dicke eines solches Würfels auszumessen, ordnete er ihn vor einer Spiegelglasplatte an, dergestalt, daß die Spiegelglasplatte noch hinter dem Würfel hervorragte. Die Vorderfläche des Würfels und die überragende Vorderfläche der Spiegelglasplatte stellten dann ein Gebilde dar, welches die wesentlichsten Merkmale eines Michelsonschen Längenetalons besaß; es konnte ganz wie dieses ausgemessen werden und die gefundene Länge des Etalons war gleich der Höhe des Würfels längs der betreffenden Kante. Indem Chappuis die Messung für alle Würfelhöhen in den verschiedensten Kombinationen ausführte, erhielt er schließlich das Volumen jedes einzelnen Würfels mit hinreichender Genauigkeit. Die Messungsresultate sind die folgenden:

Würfel von	Volumen in cm³	Masse in g	Dichte des Wassers bei 4° und 760 mm Druck in g/cm³
4 cm Kantenlänge	63,736 97	63,735 14	0,999 9713
5 cm „ 1. Messung	122,557 84	122,555 23	0,999 9789
5 cm „ 2. „	122,557 58	122,554 92	0,999 9784
5 cm „ neu bearbeitet	118,250 93	118,247 75	0,999 9731
6 cm „	230,690 00	230,682 98	0,999 9696
5 cm „ vor endgült. Bearbeitung	124,203 53	124,200 19	0,999 9731

Chappuis leitet hieraus als wahrscheinlichsten Wert der Dichte des Wassers bei 4° 0,999974 g/cm³ ab.

c) Die dritte Methode der Linearausmessung rührt von Macé de Lépinay her und ist von ihm zusammen mit Buisson und Benoît benutzt worden. Nach dieser Methode wird eine von den an je zwei gegenüberliegenden Flächen des Würfels reflektierten Strahlen herrührende Interferenzerscheinung, die sogenannten Haidingerschen Ringe, beobachtet, welche nach den Regeln der Optik die Dicke des Würfels zu ermitteln gestattet, vorausgesetzt, daß der Brechungsexponent der Substanz bekannt ist. Um die Bestimmung derselben zu umgehen, wurde eine zweite Interferenzerscheinung, die Talbotschen Streifen, zu Hilfe genommen, die einerseits von Strahlen, welche die Dicke des Würfels passiert hatten, andererseits von Strahlen, welche nur eine gleichdicke Luftschicht zu durchlaufen hatten, gebildet wurden. Die Talbotschen Streifen sind aber der Natur der Sache nach nur in der Nähe der Kanten eines Würfels beobachtbar; eine absolute Auswertung der Würfeldicke ist also, wenn man auf die Kenntnis des Brechungsexponenten verzichten will, nur an den Rändern des Würfels ausführbar. Die relative Gestaltung der Würfelflächen wurde alsdann aus dem Aussehen der Haidingerschen Interferenzringe mit genügender Genauigkeit abgeleitet, um Mittelwerte der Dicke in den drei Hauptrichtungen des Würfels bilden zu können. Dabei mußte man allerdings für die Aenderung des Brechungsexponenten, der ja gleichfalls das Aussehen der Haidingerschen Interferenzkurven beeinflußt, innerhalb der Würfelmasse von Ort zu Ort nach seinem Wert an den Kanten einfache Annahmen machen.

Zu den Versuchen dienten zwei würfelförmige Körper aus Quarz von nahezu 4 und 5 cm Kantenlänge; es wurde gefunden:

Würfel von	Volumen in cm³	Masse in g	Dichte des Wassers bei 4° g/cm³
4 cm Kantenlänge	59,889 98	58,888 42	0,999 9740
5 cm „	122,663 90	122,660 33	0,999 9709
		Mittel	0,999 972

Fassen wir das Gesagte zusammen, so wurde die Dichte des Wassers bei 4° und unter dem Druck einer Atmosphäre gefunden

von Guillaume . . . . . 0,999 971 g/cm³
„ Chappius . . . . . 0,999974 „
von Macé de Lépinay,
Buisson und Benoît 0,999 972 g/cm³
im Mittel . . . . . 0,999 973 „

mit einem wahrscheinlichen Fehler von ein bis zwei Einheiten der letzten angegebenen Ziffer.

5. Tabellen des spezifischen Gewichtes.

a) Feste Körper bei etwa 18°.

Stoff	Spez. Gew.
Aluminium	2,7
Antimon (amorph)	6,7
Arsen (krist.)	5,7
Baryum	3,7
Blei	11,3
Cadmium	8,6
Caesium	2,4
Calcium	1,5
Chrom	6,5
Eisen	7,1—7,8
Gold	19,2
Iridium	22,4
Kalium	0,87
Kobalt	8,6
Kohlenstoff, Diamant	3,52
„ Graphit	2,3
Kupfer	8,5—8,9
Lithium	0,53
Magnesium	1,7
Mangan	7,4
Natrium	0,98
Nickel	8,8
Osmium	22,5
Palladium	12,0
Phosphor, gelb	1,83
„ rot	2,20
Platin	21,4
Schwefel	2,0
Selen, krist.	4,8
„ amorph	4,2
Silber	10,5
Silicium	2,0—2,4
Strontium	2,5
Tantal	16
Thorium	11,0
Uran	18,7
Wismut (metallisch)	9,8
Wolfram	18
Zink	7,1
Zinn	7,3

Stoff	Spez. Gew.
Alaun	1,8
Aragonit	2,9
Bernstein	1,1
Bleiglanz	7,5
Borax	1,7
Borsäure	1,4
Braunstein	5,0
Brombenzol	1,52
Butter	0,94
Calciumcarbid	2,3
Chlorbaryum	3,85
Chlorkalium	2,0
Chlorsilber	5,5
Chlorstrontium	3,05
Diphenyl	1,16
Eis (0°)	0,917
Eisenglanz	5
Eisenvitriol	1,8
Elfenbein	1,9
Flußspat	3,2
Gips	2,32
Glas	2,4—2,6
Flint-	3,0—5,9
Granat	4
Harz	1,1
Höllenstein	4,3
Holz	
Tannen-	0,5
Buchen-, Eichen-	0,7
Eben-	1,2
Pock-	1,3
Hornblende	3,2
Jodkalium	2,1
Kaliumhydroxyd	2,0
Kaliumnitrat	2,1
Kaliumsulfat	2,65
Kalk, gebrannt	1,3
Kalkstein, ungebr.	2,6
Kalkspat	2,71
Kampfer	0,99
Kautschuk	0,95
Hart-	1,2

Stoff	Spez. Gew.
Kieselsäure	2,2
Knochen	1,7—2,1
Kochsalz	2,15
Kohle	
Braunkohle	1,3
Holzkohle	0,3—0,6
Koks	1,4
Steinkohle	1,2—1,5
Konstantan	8,8
Kork	0,2
Kreide	2,5
Kupfersulfat	2,3
Manganin	8,4
Marmor	2,6
Mauerwerk	1,4—2,4
Mennige	9
Messing	8,1—8,7
Naphthalin	1,14
Natriumhydroxyd	2,13
Neusilber	8,5
Opal	2,2
Phenol	1,08
Porzellan	2,2—2,5
Quarz	2,65
Quarzglas	2,20
Sandstein	2,3
Saphir	3,9
Schiefer	2,6
Schwefelkies	5,0
Schwerspat	4,5
Silberglanz	7,2
Speckstein	2,7
Stearinsäure	1,0
Steinsalz	2,3
Topas	3,5
Torf	0,1—1,1
Türkis	2,9
Turmalin	3,1
Wachs	0,96
Zinkblende	4
Zinnober	8,1
Zucker	1,6

b) Flüssigkeiten bei etwa 18°.

Stoff	Spez. Gew.
Aceton	0,79
Acetylentetrabromid	3,0
Aethylacetat	0,90
Aethyläther	0,72
Aethylalkohol	0,791
Aethylbenzoat	1,06
Aethylbromid	1,46
Ameisensäure	1,22
i-Amylacetat	0,88
Amylbenzoat	1,01
Anilin	1,02
Benzol	0,881
Brom	3,1

Stoff	Spez. Gew.
Bromoform	2,9
Chlorbenzol	1,1
Chloroform	1,49
Essigsäure	1,05
Glyzerin	1,26
Jodmethylen	3,3
Leinöl	0,95
Methylacetat	0,93
Methylalkohol	0,80
Methylbenzoat	1,10
Methyljodid	3,3
Milch	1,03
Nitrobenzol	1,21

Stoff	Spez. Gew.
Olivenöl	0,91
Petroläther	0,66
Petroleum	0,8
Quecksilber (0°)	13,596
Rizinusöl	0,96
Salpetersäure	1,52
Schwefelkohlenstoff	1,26
Schwefelsäure	1,833
Terpentinöl	0,87
Toluol	0,89
m-Xylol	0,87

Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Grad	Einer 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,999 868	9927	9968	9992	*0000	9992	9968	9929	9876	9808
10	9 727	9632	9525	9404	9271	9126	8970	8801	8622	8432
20	0,998 230	8019	7797	7565	7323	7071	6810	6539	6259	5971
30	0,995 673	5367	5052	4729	4398	4058	371	336	299	262
40	0,992 24	186	147	107	066	025	*982	*940	*896	*852

Grad	Zehner 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0,9999	0,9997	0,9982	0,9956	0,9922	0,9881	0,9832	0,9778	0,9718	0,9653
100	0,9584	0,9510	0,9434	0,9352	0,9264	0,9173	0,9075	0,8973	0,8866	0,8750
200	0,8628	0,850	0,837	0,823	0,809	0,794	0,779	0,765	0,75	0,72
300	0,70	0,68	0,66	—	—	—	—	—	—	—

Wässerige Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen.

bei 18° (Gewichtsprozente)		
Aethylalkohol C_2H_6O	25%	0,9628
	50%	0,9155
	75%	0,8574
	100%	0,7911
Ammoniak NH_3	25%	0,908
Bleiacetat $PbAc_2$	20%	1,163
	40%	1,386
Bromkalium KBr	20%	1,157
	40%	1,365
Cadmiumsulfat $CdSO_4$	25%	1,2950
Chlorammonium NH_4Cl	25%	1,0710
Chlorbaryum $BaCl_2$	25%	1,268
Chlorcalcium $CaCl_2$	20%	1,179
	40%	1,400
Chlorkalium KCl	20%	1,1335
Chlorlithium LiCl	20%	1,115
	40%	1,255
Chlormagnesium $MgCl_2$	25%	1,225
Chlornatrium NaCl	25%	1,1897
Chlorstrontium $SrCl_2$	25%	1,256
Jodkalium KJ	25%	1,218
	50%	1,545
Kalilauge KOH	25%	1,238
	50%	1,51
Kaliumkarbonat K_2CO_3	25%	1,244
	50%	1.541
Kaliumnitrat KNO_3	20%	1,133
Kaliumsulfat K_2SO_4	10%	1,0813

bei 18° (Gewichtsprozente)		
Kupfersulfat $CuSO_4$	15%	1,167
Magnesiumsulfat $MgSO_4$	25%	1,283
Natriumacetat NaAc	25%	1,132
Natriumcarbonat Na_2CO_3	20%	1,179
Natriumnitrat $NaNO_3$	25%	1,185
	50%	1,42
Natronlauge NaOH	25%	1,2751
	50%	1,5268
Phosphorsäure H_3PO_4	25%	1,145
	50%	1,330
	75%	1,562
Salpetersäure HNO_3	25%	1,151
	50%	1,314
	75%	1,438
	100%	1,52
Salzsäure HCl	20%	1,0989
	40%	1,199
Schwefelsäure H_2SO_4	25%	1,1796
	50%	1,397
	75%	1,671
	100%	1,833
Silbernitrat $AgNO_3$	25%	1,2555
	50%	1,6745
Zinksulfat $ZnSO_4$	25%	1,305
Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	25%	1,1042
	50%	1,2304
	75%	1,380

c) Gase bei 0°

	Wasser = 1	Luft = 1
Luft, kohlensäurefrei	0,0012928	1,0000
Acetylen	0,0011759	0,9096
Aethan	0,0013567	1,0494
Aethylchlorid	0,002869	2,219
Ammoniak	0,0007708	0,5962
Argon	0,0017809	1,3776
Chlor	0,0032197	2,4905
Chlorwasserstoff	0,0016398	1,2684
Fluor	0,00169	1,31
Helium	0,000177	0,137
Kohlenoxyd	0,0012503	0,9671
Kohlensäure	0,0019768	1,5291
Krypton	0,003645	2,820
Methan	0,0007168	0,5545
Methylchlorid	0,0023045	1,7825
Neon	0,000890	0,688
Sauerstoff	0,0014292	1,1056
Schwefelwasserstoff	0,0015392	1,1906
Schweflige Säure	0,0029266	2,2638
Stickoxyd	0,0013402	1,0367
Stickoxydul	0,0019777	1,5298
Stickstoff (rein)	0,0012507	0,9674
,, (atmosphär.)	0,0012567	0,9721
Wasserstoff	0,00008985	0,06950
Xenon	0,00572	4,42

Verflüssigte Gase beim Siedepunkt.

Acetylen	0,41
Ammoniak	0,6
Argon	1,40
Chlor	1,56
Kohlenoxyd	0,79
Kohlensäure	0,8
Kohlensäure (fest)	1,6
Sauerstoff	1,13
Schweflige Säure	1,4
Stickoxydul	0,9
Stickstoff	0,79

Literatur. *Die verschiedenen Kompendien der Physik wie* ***Müller-Pouillet****, Braunschweig 1906/09. —* ***Wüllner****, Leipzig 1907.* ***Winkelmann****, Leipzig 1906/08. —* ***Chwolson****, Braunschweig 1902/08. —* ***Kohlrausch****, Praktische Physik. Leipzig 1910. —* ***Wiedemann-Ebert****, Physikalisches Praktikum, Braunschweig 1904. — Zahlenwerte in* ***Landolt-Börnstein****, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1912. — Ausführliche Tabellen über spezifische Gewichte von Lösungen (Zucker) und Mischungen von Schwefelsäure, Alkohol usw. mit*

Wasser in den Wissenschaftlichen Abhandlungen (Metronomische Beiträge) der Kaiserl. Normal-Eichungskommission. Dort auch Untersuchungen über Aräometer, Kapillarität usw.

K. Scheel.

Dielektrizität.

1. Definition der Grundbegriffe Dielektrikum, Dielektrizitätskonstante, dielektrische Verschiebung. 2. Elektrische Kräfte im Dielektrikum. Freie und wahre Ladung. Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen. 3. Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante nicht leitender Dielektrika. 4. Das leitende Dielektrikum. 5. Anomale Erscheinungen im Dielektrikum. 6. Theorie der anomalen Erscheinungen. 7. Molekulartheorie der Dielektrika. 8. Anhang: Tabelle der Dielektrizitätskonstanten.

1. Definition der Grundbegriffe Dielektrikum, Dielektrizitätskonstante, dielektrische Verschiebung. Schon die primitivsten Erfahrungen über elektrische Erscheinungen führen zur Unterscheidung von Leitern und Nichtleitern oder Isolatoren. Durch Beobachtung stationärer elektrischer Ströme und Anwendung des Ohmschen Gesetzes gelangt man zum schärfer gefaßten Begriff der spezifischen Leitfähigkeit eines Stoffes als einer zahlenmäßig angebbaren Größe; hiernach sind Nichtleiter ein idealer Grenzfall: Stoffe, deren spezifische Leitfähigkeit den Wert Null hat; doch können für praktische Zwecke auch Stoffe hinreichend kleiner Leitfähigkeit als Isolatoren betrachtet werden.

Im Sprachgebrauche der Experimentalphysik und der Elektrotechnik wird nun statt Isolator oder Nichtleiter häufig der Ausdruck „Dielektrikum“ verwendet; eigentlich ist aber die theoretische Definition des Begriffes „Dielektrikum“ ganz unabhängig von den Eigenschaften des Stoffes in bezug auf die Elektrizitätsleitung, nur die experimentelle Bestimmung der für ein Dielektrikum charakteristischen Größen erfolgt am einfachsten bei nichtleitenden oder wenigstens sehr schlecht leitenden Körpern. Es sollen daher zunächst nur sogenannte „ideale nichtleitende Dielektrika“ betrachtet werden.

Der Ursprung des Wortes und des Begriffes „Dielektrikum“ ergibt sich aus der Faraday-Maxwellschen Auffassung der Elektrizität; aus den Grundgesetzen der Elektrostatik (vgl. Artikel „Elektrisches Feld“) folgt, daß im Gleichgewichtszustande (in einem elektrostatischen Felde) die Ladungen der Leiter nur auf deren Oberfläche verteilt sind und zwar derart, daß im Innern eines jeden Leiters das Potential konstant und somit die Feldstärke Null ist, mit anderen Worten, daß innerhalb der Leiter keine elektrischen Kraftlinien vorhanden sind. Statt wie die Fernwirkungstheorie“ in den elektrischen Ladungen und den von ihnen ausgehenden Kräften (Coulombsches Gesetz) das physikalisch Ursprüngliche zu sehen, nimmt die Faraday-Maxwellsche „Nahewirkungstheorie“ an, daß der von elektrischen Kraftlinien durchzogene Körper in einem besonderen physikalischen Zustande ist. Leiter und Nichtleiter unterscheiden sich also dadurch, daß im Gleichgewichtszustande in jenen ein elektrisches Feld unmöglich ist, während diese Träger eines elektrischen Feldes sein können, gewissermaßen für die Kraftlinien eines elektrischen Feldes durchlässig sind; daher stammt der Name „Dielektrikum“ (vgl. die analogen Wortbildungen „diatherman“, „diaphan“ u. a.).

Verschiedene Stoffe, die dieser Definition entsprechend als Dielektrika zu bezeichnen sind, z. B. Luft, Petroleum, Paraffin u. a., zeigen nun bei gleicher Beschaffenheit des elektrischen Feldes ein verschiedenes Verhalten in bezug auf Verteilung der Ladungen und Größe der Kräfte und der Energie.

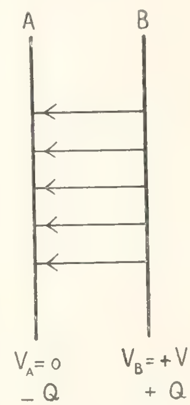


Fig. 1.

Es sei z. B. AB ein Kondensator, bestehend aus zwei im Verhältnis zu ihrer Distanz d sehr ausgedehnten leitenden Platten, von denen A zur Erde abgeleitet sei (Potential $V_A = 0$), B durch Verbindung mit einer Batterie konstanter elektromotorischer Kraft auf dem Potentiale $V_B = +V$ gehalten sei. Das elektrische Feld zwischen den Platten besteht dann — abgesehen von der Verzerrung am Rande der Platten — aus parallelen Kraftröhren und die elektrische Feldstärke ist durch den Quotienten $\mathfrak{E} = \frac{V}{d}$ gegeben. Die Platte B besitzt eine positive Ladung $+Q$, die Platte A eine dem absoluten Betrage nach gleich große negative Ladung $-Q$. Eine experimentelle Ermittelung der Ladungen (z. B. bei Entladung des Kondensators durch ein ballistisches Galvanometer) zeigt an, daß bei gegebenen Werten von V und d, und somit von $\mathfrak{E}$, die Ladung Q abhängig ist von der Natur des zwischen A und B befindlichen Dielektrikums, z. B. etwa 2mal größer bei Petroleum als bei Luft.

Dieses verschiedene Verhalten ist charakterisierbar durch Angabe einer Materialkonstante, der „Dielektrizitätskonstante“ ε des betreffenden Dielektrikums. Willkürlich wird $\varepsilon = 1$ gesetzt für das Vakuum; ist daher Q_0 der Wert der Ladung des Kondensators im Vakuum, Q die Ladung (bei gleichen Werten von V und d) bei einem bestimmten Dielektrikum, so ist $\varepsilon = \frac{Q}{Q_0}$.

Die Gesetze der Elektrostatik ergeben, daß der geladene Kondensator eine potentielle Energie U besitzt, gegeben durch: $U = \frac{1}{2} QV$. Nach der Faraday-Maxwellschen Auffassung ist diese Energie im Dielektrikum lokalisiert, und da die Feldstärke an allen Stellen den gleichen Wert hat, ist auch die Energieverteilung eine gleichmäßige; die auf die Volumeinheit entfallende „Energiedichte" W ist somit bei gegebenem V (und damit $\mathfrak{E}$) der Ladung Q und somit der Dielektrizitätskonstante ε proportional.

Die Einheiten des sogenannten „elektrostatischen Maßsystemes" (vgl. Artikel „Elektrische Maßsysteme") sind derart gewählt, daß im Vakuum bei der Feldstärke $\mathfrak{E} = 1$ die Energiedichte den Wert $W = \frac{1}{8\pi} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3}$ erhält; allgemein ist daher in einem Dielektrikum mit der DK ε bei der Feldstärke $\mathfrak{E}$ die Energiedichte $W = \frac{\varepsilon}{8\pi} . \mathfrak{E}^2$.

Diese Formel kann als eigentliche Definitionsgleichung der Dielektrizitätskonstante betrachtet werden und bleibt auch für leitende Dielektrika gültig (vgl. Absatz 4).

Der physikalische Zustand eines Dielektrikums, das Träger eines elektrischen Feldes ist, wird daher außer durch die Feldstärke $\mathfrak{E}$ auch durch die DK ε bedingt; zur Charakterisierung dieses Zustandes kann daher das Produkt $\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E}$ verwendet werden; man nennt $\mathfrak{D}$ die „dielektrische Verschiebung". Es besteht dann die Beziehung: $W = \frac{1}{2} . \mathfrak{E} . \mathfrak{D}$.

Die Differenz $\mathfrak{P} = \mathfrak{D} - \frac{\mathfrak{E}}{4\pi} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E}$ bezeichnet man häufig als „dielektrische Polarisation". Setzt man $\varepsilon = 1 + 4\pi\varkappa$, so ist $\mathfrak{P} = \varkappa\mathfrak{E}$. Die Größe $\varkappa$ wird „Dielektrisierungszahl" genannt.

Vorstehende Ausführungen gelten nur für ein isotropes Medium; in anisotropen Medien (Kristallen) ist der Proportionalitätsfaktor $\frac{\varepsilon}{8\pi}$ zwischen Energiedichte und Quadrat der Feldstärke abhängig von der Richtung des Feldes. Faßt man die Feldstärke $\mathfrak{E}$ als „Vektorgröße" auf, so ist im isotropen Medium $\mathfrak{D}$ ein Vektor gleicher Richtung wie $\mathfrak{E}$, im anisotropen Dielektrikum hat dagegen im allgemeinen $\mathfrak{D}$ eine andere Richtung als $\mathfrak{E}$ (vgl. den Artikel „Dielektrizität der Kristalle").

In manchen Darstellungen wird bei gleicher Definition der DK ε statt der Größe $\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E}$ das Produkt $\mathfrak{D}^* = \varepsilon\mathfrak{E}$ zur Charakterisierung des Zustandes des Dielektrikums verwendet, so z. B. bei H. Hertz, der $\mathfrak{D}^*$ die „Polarisation" nennt — eine Größe, die also nicht mit der hier durch die Gleichung: $\mathfrak{P} = \varkappa\mathfrak{E}$ definierten dielektrischen Polarisation verwechselt werden darf. In der Hertzschen Darstellungsweise gilt dann für die Energiedichte:

$$W = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{D}^* \mathfrak{E}.$$

Das sogenannte „rationale Maßsystem" (Heaviside, H. A. Lorentz) legt schon der Messung der Feldstärke und der Ladung andere Einheiten zugrunde; es ist die rationale Einheit der Feldstärke das $\sqrt{4\pi}$ fache, der Ladung das $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ fache der elektrostatischen Einheit; in diesem rationalen Maßsysteme (Größen durch Index r gekennzeichnet) gelten daher die Gleichungen: $\mathfrak{D}_r = \varepsilon\mathfrak{E}_r$; $W = \frac{1}{2} \mathfrak{E}_r \mathfrak{D}_r$; dabei ist ε identisch mit der DK des gewöhnlichen elektrostatischen Maßsystemes, also für Vakuum $\varepsilon = 1$.

2. Elektrische Kräfte im Dielektrikum. Freie und wahre Ladung. Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen. Für die ältere Fernwirkungstheorie ist die „elektrische Ladung" das physikalisch Ursprüngliche, das Coulombsche Gesetz: $P = \frac{e\,e'}{r^2}$ für die Kraft zwischen zwei punktförmigen Ladungen das Grundgesetz. Hieraus folgt, daß ein von beliebig verteilten Ladungen hervorgerufenes Feld ein „Potential" besitzt (vgl. den Artikel „Elektrisches Feld"). Umgekehrt können aus der gegebenen Potentialverteilung die Ladungen berechnet werden.

Ist V das als Funktion der Koordinaten x, y, z gegebene Potential, so stellt der Ausdruck:

$$\varrho = -\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right]$$

die Raumdichte ϱ der elektrischen Ladung dar; identisch damit ist die Gleichung:

$$\varrho = +\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right]$$

wobei X, Y, Z die Komponenten der Feldstärke $\mathfrak{E}$ sind. In der Schreibweise der Vektorenrechnung ist:

$$\varrho = -\frac{1}{4\pi} \Delta^2 V \quad + \frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \mathfrak{E}.$$

Für die Faraday-Maxwellsche Anschauungsweise ist die sogenannte Ladung nichts physikalisch Reelles, sondern nur ein Hilfsbegriff; „Ladungen" sind an jenen Stellen des Raumes vorhanden, von denen Kraftlinien ausgehen (positive Ladungen) oder in denen Kraftlinien enden (negative Ladungen); gleichwohl bleibt auch für diese Theorie die Einführung der durch die oben erwähnten Rechnungsoperationen definierten Ladungen ein nützliches Hilfsmittel sowohl für die mathematische Darstellung als auch für die unmittelbare Veranschaulichung eines elektrischen Feldes.

Analoge Rechnungsoperationen können nun ausgeführt werden, indem man statt der Feldstärke $\mathfrak{E}$ das 4πfache der dielektrischen Verschiebung ($4\pi\mathfrak{D} = \varepsilon\mathfrak{E}$) einsetzt, d. h. analog wie die Verteilung der elektrischen Feldstärke durch „Kraftlinien“ graphisch dargestellt wird, kann man auch die räumliche Verteilung der Größe $\mathfrak{D}$ durch „Verschiebungslinien“ darstellen und nach den Anfangs- und Endpunkten dieser Linien fragen. Man erhält dann die sogenannten „wahren Ladungen“, während die aus $\mathfrak{E}$ berechneten Ausdrücke die „freien Ladungen“ heißen.

Hiernach ist also:

$$\varrho_f = \frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \mathfrak{E} \text{ und } \varrho_w = \operatorname{div} \mathfrak{D}$$

in der vorhin erwähnten Hertzschen Darstellungsform wird:

$$\varrho_f = \frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \mathfrak{E} \text{ und } \varrho_w = \frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \mathfrak{D}^*$$

endlich im „rationalen Maßsystem“:

$$\varrho_{r,f} = \operatorname{div} \mathfrak{E}_r \text{ und } \varrho_{r,w} = \operatorname{div} \mathfrak{D}_r.$$

In einem Raume, der bloß von Leitern und Vakuum erfüllt ist, sind somit wahre und freie Ladungen identisch; in einem Raume, der von Leitern und nur einem Dielektrikum erfüllt ist, gilt: $\varrho_w = \varepsilon\varrho_f$. Stoßen dagegen Dielektrika mit verschiedener Dielektrizitätskonstante aneinander, so kann an der Grenzfläche $\varrho_w = 0$ sein, während ϱ_f positiv oder negativ ist.

Es sei z. B. wieder ein Plattenkondensator AB vorausgesetzt, dessen Zwischenraum von zwei sich berührenden Dielektrika I und II ausgefüllt sei (z. B. I Paraffin mit $\varepsilon = 2$, II Glas mit $\varepsilon = 4$); es werde ferner angenommen, daß innerhalb beider Dielektrika und an ihrer Grenzfläche keine wahre Elektrizität vorhanden sei, daß dagegen die Platten A und B entgegengesetzt gleiche wahre Ladungen $-Q_w$ und $+Q_w$ bezw. pro Flächeneinheit die „Flächendichten“ der wahren Ladung $-\sigma_w$ und $+\sigma_w$ besitzen. Die Verschiebungslinien sind dann parallele Gerade, die von B nach A verlaufen und die dielektrische Verschiebung hat innerhalb des Kondensators den konstanten Wert $\mathfrak{D}_0$. Folglich ist im Medium I die Feldstärke: $\mathfrak{E}_I = \frac{4\pi}{\varepsilon_I}\mathfrak{D}_0$ und analog $\mathfrak{E}_{II} = \frac{4\pi}{\varepsilon_{II}}\mathfrak{D}_0$. Die Feldstärken sind also in den beiden Medien verschieden, z. B. im Paraffin ($\varepsilon_I = 2$) doppelt so groß, als im Glas ($\varepsilon_{II} = 4$). Die freien Ladungen pro Flächeneinheit sind daher an A: $\sigma_f(A) = -\frac{1}{\varepsilon_I}\sigma_w$

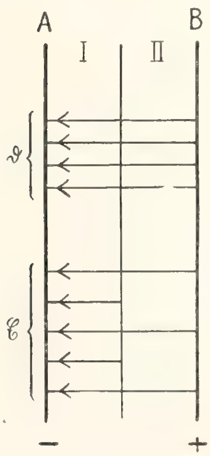


Fig. 2.

und an B: $\sigma_f(B) = +\frac{1}{\varepsilon_{II}}\sigma_w$; da von B weniger Kraftlinien ausgehen und das Medium II durchsetzen, als von der Trennungsfläche nach A hinübergehen, ist diese selbst Sitz einer freien Ladung (nicht aber einer wahren) und zwar ist an der Trennungsfläche die Dichte

$$\sigma'_f = \sigma_w\left(\frac{1}{\varepsilon_I} - \frac{1}{\varepsilon_{II}}\right).$$

Willkürlich erscheint es zunächst, den formal gleichberechtigten „Ladungen“, je nachdem sie aus der dielektrischen Verschiebung oder aus der Feldstärke abgeleitet sind, die Beiworte „wahr“ und „frei“ zu geben. Der Grund dieser Terminologie liegt darin, daß erfahrungsgemäß die „wahre“ Ladung jene Größe ist, welche ein von vollkommenen Nichtleitern umgebener Körper unverändert beibehält, auch wenn die stoffliche Natur dieser Umgebung wechselt; die „freie“ Ladung erleidet dabei eine Aenderung, ohne daß Zu- oder Ableitung von Elektrizität oder eigentlich elektrizitätserregende Vorgänge wie Reibung oder dergleichen stattgefunden haben.

Wird z. B. eine leitende Kugel im Vakuum elektrisch geladen, so ist zunächst ihre wahre und ihre freie Ladung dieselbe, da $\varepsilon = 1$; wird diese Kugel mittels einer isolierenden Handhabe in ein Dielektrikum der DK ε überführt, so zeigt das Experiment, daß das die Kugel umgebende elektrische Feld (somit auch ihr Potential) im Verhältnis $\frac{1}{\varepsilon}$ verkleinert wird; es ist also $\mathfrak{E}$ und Q_f verkleinert, dagegen: $\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}$ und $Q_w = \varepsilon Q_f$ unverändert geblieben. Ebenso würde im früheren Beispiele des Kondensators, wenn ursprünglich überhaupt keine Ladungen vorhanden waren, durch Verbindung der Platten A und B mit den Polen einer Batterie eine Feldverteilung, wie oben dargestellt, hervorgerufen werden, d. h. die Trennungsfläche würde nur freie, aber keine wahre Ladung erhalten.

Der Ausdruck „freie“ Ladung stammt aus einer molekulartheoretischen Auffassung, wonach ein Teil der wahren Ladung an einer Leiteroberfläche durch die Influenzwirkung der in den Molekülen des Dielektrikums geschiedenen Ladungen „gebunden“ wird, so daß nur die Differenz der wahren und der gebundenen Elektrizitätsmenge als „freie“ Ladung maßgebend für das erzeugte elektrische Feld (die Größe $\mathfrak{E}$) ist (vgl. hierüber Absatz 7).

Sind zwei punktförmige wahre Ladungen e_w und e'_w in einem Dielektrikum in der Distanz r voneinander, so ergibt eine Betrachtung der Energieverhältnisse bei Änderung der Distanz r, daß zwischen den Ladungen die Kraft wirkt:

$$P = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{e_w e'_w}{r^2}.$$

Da nach den obigen Ausführungen inner-

halb eines einheitlichen Dielektrikums $e_w = \varepsilon e_f$ ist, so ergibt sich bei Einführung der freien Ladungen:

$$P = \varepsilon . \frac{e_f e'_f}{r^2}.$$

Das Coulombsche Gesetz wird also in einem Dielektrikum durch Einführung des Faktors $\frac{1}{\varepsilon}$ für wahre, beziehungsweise des Faktors ε für freie Ladungen modifiziert.

Werden also zwei kleine Kugeln im Vakuum mit bestimmten Ladungen versehen und dann in ein gasförmiges oder flüssiges Dielektrikum gebracht, so bleibt die wahre Ladung unverändert und die Kraft sinkt auf den $\frac{1}{\varepsilon}$ten Teil; werden dagegen die beiden Kugeln bei gleicher Distanz einmal im Vakuum, das andere Mal im Dielektrikum auf dieselbe Potentialdifferenz gebracht, so sind in beiden Fällen die Feldstärken und somit die freien Ladungen dieselben und die Kraft ist im Dielektrikum ε mal größer als im Vakuum.

Aus den allgemeinen Gesetzen der Elektrodynamik folgt weiter eine wichtige Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen. Bezeichnet c_0 die Geschwindigkeit im leeren Raume (Lichtgeschwindigkeit), μ die magnetische Permeabilität (vgl. die Artikel „Magnetfeld“ und „Magnetische Influenz“), so gilt:

$$c = c_0 \frac{1}{\sqrt{\varepsilon . \mu}}$$

oder da $\frac{c_0}{c} = n$, den Brechungsquotienten darstellt:

$$n^2 = \varepsilon . \mu.$$

Da für die meisten Dielektrika μ wenig von 1 verschieden ist, folgt daraus die von Maxwell theoretisch begründete, von Boltzmann experimentell bestätigte Beziehung: $n^2 = \varepsilon$.

Hierbei ist zunächst von den Erscheinungen der Dispersion abgesehen. Ueber die Erklärung dieser Erscheinungen vgl. Abschnitt 4 und 7.

3. Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante nichtleitender Dielektrika. Aus den im vorstehenden besprochenen Eigenschaften der Dielektrika ergibt sich, daß die experimentelle Ermittelung der DK eines isotropen nichtleitenden Dielektrikums nach drei Methoden erfolgen kann: a) aus Bestimmung von Kapazitäten; b) aus Bestimmung von Kräften; c) aus Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit oder des Brechungsquotienten elektrischer Wellen.

3a) Kapazitätsmethode. Da die Kapazität eines Leiters, beziehungsweise eines Kondensators, gegeben ist durch das Verhältnis der wahren Ladung zum Potential, bezw. zur Potentialdifferenz der Belegungen, gilt für einen mit einem Dielektrikum erfüllten Kondensator: $C = \varepsilon C_0$, wobei C_0 die Kapazität im Vakuum ist. Der Vergleich von C und C_0 bei unveränderten geometrischen Verhältnissen liefert daher unmittelbar den Wert von ε. Da für Luft $\varepsilon = 1{,}0006$ ist, kann für praktische Zwecke meistens Luft statt des leeren Raumes als Normalmedium verwendet werden. Für Gase und Flüssigkeiten kann unmittelbar das Normalmedium (Vakuum, Luft) durch das zu untersuchende Dielektrikum ersetzt werden; eventuell kann auch ein festes Dielektrikum in geschmolzenem Zustand in den Kondensator eingefüllt und nach dem Erstarren geprüft werden, wenn Blasenbildung beim Erstarren nicht zu befürchten ist. Bei anderen festen Dielektrikas ist es aber unzweckmäßig, sie etwa in Form einer den Belegungen sich dicht anschließenden Platte einzuführen, da hierbei das Auftreten störender Ladungen durch Reibung unvermeidlich ist. Führt man dagegen in den Plattenkondensator der Dicke d, dessen Kapazität C_0 in Vakuum oder Luft ermittelt wurde, eine dielektrische Platte der Dicke d′ ein (vgl. Fig. 3), so ergibt eine Berechnung der wahren Ladungen nach den auf Seite 988 besprochenen Formeln, daß:

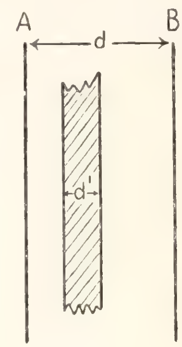


Fig. 3.

$$C = C_0 \frac{\varepsilon d}{d' + \varepsilon(d - d')},$$

so daß aus den beobachteten Werten $\frac{C}{C_0}$, d und d′ die DK berechnet werden kann.

Setzt man $\varepsilon = \infty$, so wird $C = C_0 \frac{d}{d - d'}$; dasselbe Resultat ergibt sich bei Einschieben einer leitenden Platte der Dicke d′; es ist also in diesem Falle ein fingiertes Dielektrikum mit unendlich großer DK einem Leiter äquivalent.

Bezüglich der praktischen Ausführung von Messungen oder Vergleichungen von Kapazitäten siehe die Artikel „Kapazität“ und „Elektrostatische Messungen“.

3b) Kraftwirkungsmethode. Nach den Ausführungen auf Seite 989 ist die Kraft zwischen zwei wahren Ladungen: $P = \frac{1}{\varepsilon} . \frac{e_w e'_w}{r^2}$, zwischen zwei freien Ladungen: $P = \varepsilon \frac{e_f e'_f}{r^2}$, falls das ganze Feld innerhalb eines einheitlichen Dielektrikums verläuft. Werden daher in einem System von Leitern, wie es beim

Quadrantelektrometer verwendet wird, die Potentiale der drei Teile (2 Quadrantenpaare und bewegliche „Nadel“ [Lemniscate]) auf konstanten Potentialen erhalten, und die ablenkende Kraft auf die Nadel einmal im Normalmedium (Vakuum, Luft), dann in einem gasförmigen oder flüssigen Dielektrikum gemessen, so gilt: $P_2 = \varepsilon P_1$ entsprechend der zweiten der obigen Formeln.

Eine auch auf feste Dielektrika anwendbare Methode ist folgende: A sei eine fixe isolierte leitende Kugel, B eine Kugel aus nichtleitendem dielektrischen Material, die



Fig. 4.

beweglich ist, z. B. am Arme einer Drehwage befestigt. Wird der Kugel A eine bestimmte Ladung erteilt, so nimmt B eine freie (nicht aber wahre) Oberflächenladung an und erfährt hierdurch eine Anziehung der Größe P_1. Ersetzt man B durch eine gleich große leitende Kugel, so hat die Kraft den Wert P_2. Die genaue Durchführung der Theorie dieses Versuches ergibt das Resultat: $P_1 = P_2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ (Boltzmann).

Im Prinzip analog ist die Methode von Graetz und Fomm, bei der ein festes Dielektrikum in Form eines Stäbchens oder Scheibchens in dem homogenen Felde zwischen zwei parallelen Platten drehbar aufgehängt ist, derart daß ohne Feld seine Längsachse einen Winkel von 45° mit der Plattennormale bildet. Bei Erregen des elektrischen Feldes tritt ein von der DK des Stäbchens abhängiges Drehungsmoment auf, das die Längsachse der Feldrichtung parallel zu stellen sucht.

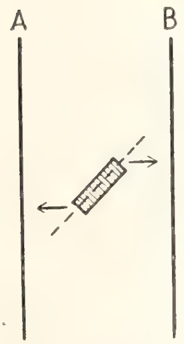


Fig. 5.

In allen diesen Fällen wäre ebenfalls ein Dielektrikum mit $\varepsilon = \infty$ einem Leiter äquivalent.

3c) Methode der elektrischen Wellen. Die theoretische Grundlage bildet die auf Seite 990 erwähnte Beziehung $c = c_0 \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$, bei Vernachlässigung der Dispersion.

Längs zweier paralleler Drähte sich fortpflanzende elektrische Schwingungen erzeugen infolge der Reflexion an den Enden der Drähte stehende Wellen. Die Bestimmung der Distanz der Knotenpunkte liefert die halbe Wellenlänge $\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{2} c\tau$, wenn τ die Schwingungsdauer bezeichnet. Ein Vergleich der Knotendistanzen in Luft und in einem flüssigen Dielektrikum bei gleichem τ läßt daher ε berechnen (Lecher, Drude). Ueber Herstellung der Schwingungen und Ermittelung der Knotenpunkte (vgl. den Artikel „Elektrische Schwingungen“).

Analog wie bei optischen Methoden, z. B. durch Ablenkung in einem Prisma, kann auch unmittelbar der Brechungsquotient $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ bestimmt werden.

Ueber die Elimination der Fehlerquellen bei leitenden Dielektrika vergleiche den folgenden Absatz; Werte der DK sind in den Tabellen des Anhanges gegeben.

4. Das leitende Dielektrikum. Die ursprüngliche praktisch-experimentelle Definition der DK eines Mediums durch das Verhältnis der Kapazitäten eines Kondensators, der einmal das betreffende Medium, das andere Mal Vakuum als Dielektrikum enthält, ist strenge genommen nur auf vollkommene Nichtleiter anwendbar. Ein Leiter verhält sich in dieser Beziehung wie ein Dielektrikum unendlich großer DK und das gleiche gilt für die Ableitung der DK aus Kraftwirkungen (vgl. Seite 991). Tatsächlich besitzen nun alle Dielektrika — selbst Gase infolge ihrer Ionisation — eine merkliche Leitfähigkeit und es liegt nahe zu fragen, bis zu welchen Werten der Leitfähigkeit der Begriff einer endlichen DK anwendbar ist. In dieser Form ist aber die Frage nicht allgemein zu beantworten, da es von den Versuchsbedingungen und von der Meßgenauigkeit abhängt, ob in einem bestimmten Falle die dielektrischen Erscheinungen neben denen der Leitung noch merklich sind.

Rein theoretisch betrachtet sind die dielektrischen Erscheinungen überhaupt unabhängig von der Leitung; beide sind gleichzeitig in einem Medium vorhanden und einander übergelagert. Die theoretische Definition der Dielektrizitätskonstante und der dielektrischen Verschiebung ist durch die Gleichung der Energiedichte gegeben: $W = \frac{\varepsilon}{8\pi} \mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2} \mathfrak{E} . \mathfrak{D}$. Dabei ist die an die Erzeugung eines elektrischen Feldes geknüpfte Aufspeicherung potentieller Energie im Dielektrikum ein reversibler Vorgang. Gleichzeitig und unabhängig hiervon ist im allgemeinen mit dem Bestehen eines elektrischen Feldes ein Energieumsatz irreversibler Natur verbunden und zwar ist die pro Zeit- und Volumeinheit umgesetzte (in Wärme

verwandelte) Energie gegeben durch $\lambda\mathfrak{E}^2$, wobei λ die spezifische Leitfähigkeit im elektrostatischen Maßsysteme bedeutet; (ist $\varkappa$ die im praktischen Maßsystem, also in Ohm^{-1} cm^{-1}, ausgedrückte Leitfähigkeit, so erhält man $\lambda = [9.10^{11}\varkappa]\ sec^{-1}$). Die Darstellung der elektrischen Eigenschaften eines isotropen homogenen Mediums erfolgt also durch zwei voneinander unabhängige Materialkonstanten ε und λ. Im Prinzip ist daher jedem Leiter, auch einem Metalle, ein endlicher Wert der DK zuzuschreiben, auch wenn die experimentelle Ermittelung dieses Wertes derzeit nicht ausführbar ist.

Eine Konsequenz des gleichzeitigen Bestehens von dielektrischer Verschiebung und Leitung in einem Medium ist es, daß wahre Ladungen, die innerhalb des Mediums verteilt sind, mit wachsender Zeit abnehmen nach dem Gesetze: $\varrho_{w,t} = \varrho_{w,o}\, e^{-\frac{t}{\tau}}$, wobei die sogenannte „Relaxationszeit“ τ, d. i. die Zeit, in der die Ladung auf den $\frac{1}{e}$ten Teil = 0,368... des ursprünglichen Wertes abnimmt, gegeben ist durch: $\tau = \frac{\varepsilon}{4\pi\lambda}$. Ferner folgt, daß ein Kondensator mit leitendem Dielektrikum im Prinzip ersetzt werden kann durch einen Kondensator gleicher Kapazität mit nichtleitendem Dielektrikum und einen parallelgeschalteten (selbstinduktionsfreien) Widerstand. Werden die Belegungen eines solchen Kondensators mit einer Wechselstromquelle verbunden, so daß ihre Potentialdifferenz dargestellt wird durch: $V = V_0 \sin\frac{2\pi t}{T}$ (T Periode des Wechselstromes), so ergibt sich für die Stromstärke der Ausdruck:

$$i = \frac{V_0}{w}\sin\frac{2\pi t}{T} + \frac{2\pi}{T}\, C V_0 \cos\frac{2\pi t}{T}.$$

Das erste Glied stellt den Leitungsstrom, das zweite den sogenannten Verschiebungsstrom im Dielektrikum dar; je kleiner T ist, um so kleiner ist der Leitungsstrom im Verhältnis zum Verschiebungsstrom.

Die Überlagerung von Leitung und Verschiebung bildet auch eine Fehlerquelle für die Berechnung der DK leitender Dielektrika nach den im Absatz 3 besprochenen Methoden.

Werden die Belegungen eines Kondensators zur Zeit $t = 0$ mit einer Stromquelle konstanter Spannung V verbunden, so findet in den Zuleitungen eine Elektrizitätsströmung statt, die sich aus dem rasch abnehmenden Verschiebungsstrom, der die Ladung $Q = CV$ an die Belegungen führt, und dem konstanten Leitungsstrom $\frac{V}{w}$ zusammensetzt; eine Messung (z. B. mittels eines ballistischen Galvanometers) der gesamten in der Zeit t durchströmenden Elektrizitätsmenge liefert daher um so größere Werte, je länger t ist; die scheinbare Kapazität und damit die scheinbare DK — ohne Berücksichtigung der Leitung berechnet — fällt daher zu groß aus. In gleicher Weise folgt aus obigen Formeln für die Stromstärke bei Wechselspannung eine scheinbare Zunahme der Kapazität mit wachsenden Werten der Periodendauer T.

Zur Ermittelung der wahren DK ist es daher notwendig, bei Methoden, die sich einer konstanten Spannung bedienen, die Ladungszeit, bei Wechselstrommethoden die Periodendauer möglichst klein zu wählen.

Nach Nernst wird bei Anwendung der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Wechselstrom (Induktorium) und Telephon die Elektrizitätsleitung im zu untersuchenden Kondensator dadurch kompensiert, daß dem praktisch isolierenden Vergleichskondensator (Luftkondensator) ein variabler Flüssigkeitswiderstand parallel geschaltet wird; die Nullstellung (Schweigen des Telephones) wird erreicht, wenn sowohl die Kapazitäten als die Leitungswiderstände in den beiden Zweigen abgeglichen sind. Auf diese Weise kann die DK von Dielektrika bestimmt werden, deren Leitfähigkeit etwa der von sorgfältig gereinigtem destillierten Wasser (Größenordnung: $\varkappa = 10^{-6}\ Ohm^{-1}\ cm^{-1}$, $\lambda = 10^6$ statischen Einheiten) entspricht.

Die Anwendung sehr rascher Schwingungen (Hertzscher Wellen) in der Brückenanordnung gestattet Messungen bis zu Werten der Leitfähigkeit von etwa $2.10^{-5}\ Ohm^{-1}\ cm^{-1}$ (λ bis 2.10^7) hinauf, also z. B. an sehr verdünnten Salzlösungen.

Die Leitung in einem Dielektrikum beeinflußt auch die Fortpflanzung elektrischer Wellen, indem einerseits Absorption (Dämpfung der Schwingungen), andererseits Dispersion auftritt.

Die allgemeine Theorie der Elektrodynamik liefert folgende Beziehungen:

$$n^2 = \frac{c^2}{c_0^2} = \frac{\varepsilon\mu}{2}\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4\lambda^2}{\varepsilon^2}\tau^2}\right]$$

$$k^2 = \frac{\varepsilon\mu}{2}\left[\sqrt{1 + \frac{4\lambda^2}{\varepsilon^2}\tau^2} - 1\right]$$

Dabei ist τ die Schwingungsdauer, n der Brechungsquotient und k der sogenannte „Extinktionskoeffizient“, definiert durch die Gleichung für die Abnahme der Amplitude: $A_x = A_0 e^{-2\pi k\frac{x}{c_0\tau}}$, resp. für die Abnahme der Intensität (proportional A^2): $J_x = J_0 e^{-4\pi k\frac{x}{c_0\tau}}$; es ist also $\frac{4\pi k}{c_0\tau}$ der Absorptionskoeffizient im gewöhnlichen Sinne.

Hieraus würde sich ergeben, daß eine Dispersion eintritt in dem Sinne, daß n mit wachsendem τ zunimmt, entgegen dem Verhalten der normalen optischen Dispersion; die tatsächlichen Dispersionserscheinungen werden also durch die allgemeine elektrodynamische Theorie nicht dargestellt.

Außerdem zeigt die Einsetzung numerischer Werte, daß für Schwingungsdauern von 10^{-8} sec abwärts (also für rasche Hertzsche Schwingungen und in noch höherem Grade für Lichtschwingungen) Leitungsfähigkeiten von der Größenordnung $\lambda = 10^6$ (destilliertes Wasser) praktisch bedeutungslos für Dispersion und Absorption sind.

Kräfte auf leitende Dielektrika im relativen Drehfelde. Ein festes Dielektrikum (i) in Gestalt eines Rotationskörpers, z. B. einer Kugel, sei von einem gasförmigen oder flüssigen Dielektrikum (a) umgeben und führe eine relative Rotation zu einem homogenen elektrischen Felde aus, dessen Kraftlinien senkrecht zur Rotationsachse verlaufen; diese relative Rotation kann bedingt sein durch eine Rotation des Dielektrikums (i) in einem ruhenden elektrischen Felde, oder — bei ruhendem Dielektrikum — durch das Vorhandensein eines sogenannten „Drehfeldes". Im Allgemeinen wirken dann Drehungsmomente auf die Kugel, die von der Natur der Medien (i) und (a) abhängig sind. Das Drehungsmoment D soll positiv gerechnet werden, wenn es im Sinne der relativen Rotation des Dielektrikums zu den Kraftlinien des Feldes gerichtet ist, also wenn ein rotierendes Dielektrikum im ruhenden Felde beschleunigt oder ein ruhendes Dielektrikum im Drehfelde in der Feldrotation entgegengesetzte Drehung versetzt wird; dagegen ist D negativ bei Hemmung im ruhenden Felde, oder falls das Dielektrikum vom Drehfelde mitgenommen wird.

Feste Dielektrika in Luft und manchen flüssigen Dielektrika zeigen positive Drehungsmomente, manche feste Dielektrika in bestimmten flüssigen negative Drehungsmomente (Quincke, Heydweiller, Graetz, v. Lang). Die Größe des Drehungsmomentes erweist sich in komplizierter Weise abhängig von der relativen Rotationsgeschwindigkeit; bei sonst gleichen Bedingungen ist: D proportional $\mathfrak{E}^n$, wobei n Werte zwischen 1,5 und 2 zeigt.

Nach der von Lampa entwickelten Theorie gilt:

$$D = \mathfrak{E}^2 R^3 6T \frac{\varepsilon_a \lambda_i - \varepsilon_i \lambda_a}{4T^2(2\lambda_a + \lambda_i)^2 + (2\varepsilon_a + \varepsilon_i)^2},$$

wobei R den Radius des kugelförmigen Dielektrikums (i), $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, T die Umdrehungsdauer der Kugel, resp. des Feldes, ε und λ die DK und Leitfähigkeit der beiden Medien (i) und (a) bezeichnet. Es ist also:

D positiv (beschleunigend, entgegengesetzt) für

$$\frac{\lambda_i}{\varepsilon_i} > \frac{\lambda_a}{\varepsilon_a}$$

D negativ (hemmend, mitnehmend) für

$$\frac{\lambda_i}{\varepsilon_i} < \frac{\lambda_a}{\varepsilon_a}$$

5. Anomale Erscheinungen im Dielektrikum. Die Annahme der Maxwellschen Grundgleichungen und die Charakterisierung eines Dielektrikums durch zwei Materialkonstanten, die Dielektrizitätskonstante ε und die spezifische Leitfähigkeit λ, reicht nicht aus zur Darstellung der wirklich beobachteten Erscheinungen. Zunächst sollen ohne Einführung einer bestimmten Hypothese in rein deskriptiver Weise die Hauptformen der anomalen Erscheinungen in Dielektrikas besprochen werden.

5a) Anomale Leitung. Häufig läßt sich für ein Dielektrikum ein bestimmter Wert der spezifischen Leitfähigkeit nicht angeben. Unter der Wirkung eines konstanten elektrischen Feldes (bei konstanter elektromotorischer Kraft) ist die Stromstärke nicht konstant, sondern nimmt allmählich ab bis zu einem stationären Endwert; dieser ist nicht proportional der Spannung V, sondern bleibt im allgemeinen hinter der Proportionalität mit V zurück; bisweilen wurde sogar analog wie in ionisierten Gasen ein Sättigungswert beobachtet. Wird nach hinreichend langer Zeit, wenn der stationäre Endwert praktisch erreicht ist, die elektromotorische Kraft ausgeschaltet, so wird auch der Strom Null oder wenigstens sehr klein. Die Strömung ist also wie ein normaler Leitungsstrom ein Elektrizitätstransport irreversibler Art.

Diese Form anomaler Leitung ist speziell bei schlechtleitenden flüssigen Dielektrika zu beobachten.

5b) Rückstandsbildung (elektrische Absorption). Werden die Belegungen eines Kondensators zur Zeit t=0 mit einer Stromquelle konstanter Spannung V verbunden, so erfolgt in den Verbindungsleitungen zunächst eine rasch auf Null absinkende Strömung, der „normale Ladungsstrom". der den Belegungen eine durch Kapazität und Spannung bestimmte Elektrizitätsmenge CV zuführt; übergelagert ist in vielen Fällen ein „anomaler Ladungsstrom", der allmählich absinkend einem stationären Endwerte zustrebt und bisweilen tage-, ja monatelang in seinem zeitlichen Verlauf verfolgt werden kann. Der zeitlich veränderliche Teil ist proportional der Spannung und der Kapazität, also kann der anomale Ladungsstrom in der Form dargestellt werden: $i = C.V.\varphi(t) + a$, wo $\varphi(t)$ mit wachsender Zeit auf Null sinkt. Als empirische näherungsweise gültige Formel hat sich häufig bewährt: $\varphi(t) = b.t^{-n}$, wobei $n < 1$ und für verschiedene Kondensatoren verschieden ist.

Wird nach hinreichend langer Zeit die Potentialdifferenz der Belegungen auf Null gebracht und gehalten (z. B. durch Kurzschließen des Kondensators), so erhält man außer dem normalen Entladungsstrom einen übergelagerten „anomalen Entladungsstrom" i' und zwar ist:

$$i' = -(i - a) = -CV.\varphi(t).$$

Die durch den zeitlich veränderlichen Teil des anomalen Ladungsstromes gegebene Elektrizitätsbewegung war also ein reversibler Prozeß.

Die dem Produkte CV gleiche, dem normalen Ladungs- und Entladungsstrome entsprechende Elektrizitätsmenge bezeichnet man als „disponible Ladung", die gesamte

durch den anomalen Strom transportierte Menge (durch das Integral $\int_0^\infty (i-a)dt$ dargestellt) als Rückstandsladung, bisweilen auch als „vom Kondensator absorbierte Ladung". Der Ladung entspricht die „Rückstandsbildung", der Entladung das „Freiwerden des Rückstandes".

Werden die längere Zeit auf die Spannung V gehaltenen Belegungen des Kondensators nur durch eine kurzdauernde Verbindung entladen und dann wieder isoliert, so erfolgt durch das Freiwerden des Rückstandes eine neuerliche Ladung des Kondensators mit demselben Vorzeichen wie die ursprüngliche; ist das Dielektrikum leitend (konstantes Glied a von i nicht gleich Null), so sinkt diese Ladung nach Erreichen eines Maximalwertes wieder ab.

Allgemeiner als obige Darstellung des Stromverlaufes bei einmaliger Ladung und Entladung ist die durch das experimentell gefundene und wiederholt bestätigte Superpositionsprinzip gegebene:

Werden zur Zeit $t=0$ die Belegungen auf die Potentialdifferenz V_0 geladen, dann zur Zeit t_1 auf die Potentialdifferenz V_1, zur Zeit t_2 auf V_2 usw., so läßt sich der Stromverlauf darstellen durch:

$$i = CV_0\varphi(t) + C(V_1 - V_0)\varphi(t - t_1) + C(V_2 - V_1)\varphi(t - t_2) + \ldots$$

das heißt: jeder Aenderung der Potentialdifferenz entspricht ein nach einem bestimmten Gesetze $\varphi(t)$ verlaufender Strom, der im Momente der Spannungsänderung einsetzt und ungestört weiter abläuft, auch wenn sich bei einer neuerlichen Spannungsänderung ein frisch einsetzender Strom überlagert.

Die Erscheinungen des Rückstandes sind speziell bei festen Dielektrika zu beobachten.

5c) Energieverluste im Wechselfelde (Siemens-Wärme). Werden die Belegungen eines Kondensators mit einer Wechselstromquelle verbunden, so tritt in vielen Dielektrika eine merkliche Wärmeerzeugung auf (Siemens-Wärme), und zwar in viel höherem Grade, als es der durch die Leitfähigkeit des Mediums bedingten Jouleschen Wärme entsprechen würde. Die meisten Beobachter fanden Proportionalität zwischen der pro Zeiteinheit erzeugten Wärme und dem Quadrat der Effektivspannung: $\frac{W}{t}$ prop. V^2; einzelne Beobachter fanden aber auch für den Potenzexponenten kleinere Werte (1,6 bis 1,9). Bei Variation der Periodendauer T steigt die Siemenswärme bei abnehmendem T.

5d) Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Ladungsdauer oder Periode. Daß Leitung des Mediums den unmittelbar beobachteten scheinbaren Wert der DK erhöht und zwar um so mehr, je größer die Ladungsdauer bei Methoden mit konstanter Spannung, oder die Periode bei Wechselstrommethoden ist, wurde bereits auf Seite 992 ausgeführt. Zahlreiche Beobachtungen haben nun ergeben, daß sich die scheinbare DK vieler Stoffe in viel höherem Grade mit der Ladungsdauer oder Periode ändert, als es der spezifischen Leitfähigkeit entspricht.

5e) Dispersion. Wie auf Seite 992 erwähnt wurde, führt die Maxwellsche Theorie der Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen in leitenden Dielektrika zum Resultat, daß infolge der Leitung eine Absorption eintrete und zugleich eine Dispersion derart, daß n mit wachsenden Werten der Schwingungsdauer τ zunimmt. Tatsächlich zeigt sich dieses Resultat nicht bestätigt, die normale Dispersion für Licht und Hertzsche Wellen hat den entgegengesetzten Gang, indem n mit wachsendem τ abnimmt, und außerdem ist der absolute Betrag der normalen wie der — in der Nähe von Absorptionsstreifen auftretenden — anomalen Dispersion viel größer als der aus der Leitfähigkeit schlechtleitender Dielektrika (wie Glas, Glimmer, Quarz, organische Flüssigkeiten usw.) berechnete.

Sowohl die im Sinne der Optik „normale Dispersion" als auch die optisch „anomale Dispersion" sind vom Standpunkt der allgemeinen elektromagnetischen Lichttheorie aus anomale Erscheinungen.

6. Theorie der anomalen Erscheinungen. Von den im vorigen Abschnitt beschriebenen Anomalien läßt sich zeigen, daß die unter (b), (c) und (d) genannten, also Rückstandbildung, Siemenswärme und Abhängigkeit der scheinbaren DK von Ladungsdauer oder Periode, miteinander zusammenhängen; besitzt ein Medium Rückstandbildung, so ist damit notwendig das Auftreten der andern beiden Formen anomalen Verhaltens verknüpft und bei gegebenem Gesetze der Rückstandbildung sind auch die quantitativen Verhältnisse für Siemenswärme und Aenderung der DK ableitbar (Schweidler).

Es sei der zeitliche Verlauf des anomalen Ladungstromes (rückstandbildenden Stromes) durch die Formel $i = CV\varphi(t)$ gegeben (vgl. S. 993) und die exakte Gültigkeit des Superpositionsprinzipes vorausgesetzt. Dann läßt sich der zeitliche Verlauf des Stromes bei beliebig veränderlicher Spannung zwischen den Belegungen des Kondensators berechnen. Speziell bei Annahme einer einfachen sinusförmigen Wechselspannung: $V_t = V_0 \sin \frac{2\pi t}{T}$ ergibt sich, daß der Strom derselbe ist, als ob die der „disponiblen Ladung" entsprechende Kapazität C in $C' = C(1+a)$ und der Leitwert L (der reziproke Widerstand) des Dielektrikums im Kondensator in $L' = L(1 + \frac{2\pi}{T} \cdot \frac{C}{L} b)$ verändert wäre, und zwar ist:

$$a = \int_0^\infty \varphi(t) \cos \frac{2\pi t}{T}\, dt \text{ und } b = \int_0^\infty \varphi(t) \sin \frac{2\pi t}{T}\, dt.$$

Da diese Integrale wesentlich positiv sind, folgt daraus eine scheinbare Erhöhung sowohl der Kapazität als der Leitfähigkeit. Der erhöhten scheinbaren Leitfähigkeit entspricht die Erregung der Siemenswärme.

Zur Erklärung der Rückstandbildung und der mit ihr zusammenhängenden Arten anomalen Verhaltens sind drei verschiedene Grundannahmen möglich: Zurückführung auf Anomalien I. der Struktur, II. der Leitung, III. der dielektrischen Verschiebung.

I. Anomalien der Struktur (Inhomogenität, Maxwells geschichtete Dielektrika). Es sei ein Plattenkondensator AB gegeben, dessen Dielektrikum aus zwei verschiedenen Medien mit den Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2, den spezifischen Leitfähigkeiten λ_1 und λ_2 und den Dicken d_1 und d_2 zusammengesetzt sei. Die Anwendung der allgemeinen Gesetze der dielektrischen Verschiebung und der Leitung ergibt, daß ein solcher Kondensator die charakteristischen Eigenschaften eines rückstandsbildenden aufweist.

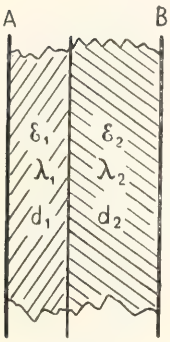


Fig. 6.

Für sehr kurze Ladungszeiten oder bei Wechselspannung sehr kleiner Periode ist die Verteilung des elektrischen Feldes durch die Dielektrizitätskonstanten bestimmt; die dielektrischen Verschiebungen sind in beiden Medien gleich ($\mathfrak{D}_1 = \mathfrak{D}_2$), an der Trennungsfläche befindet sich nur freie aber keine wahre Ladung, und die Ladung der Platten ist: $Q = \pm CV$, wobei C denselben Wert hat, als ob die beiden Medien nichtleitend wären (vgl. die Formeln auf S. 989); diese Ladung entspricht der „disponiblen". Nach hinreichend langer Dauer der Einschaltung einer konstanten Potentialdifferenz V wird im stationären Zustande die Feldverteilung eine solche, daß die Leitungsströme in beiden Teilen gleich werden ($\lambda_1\mathfrak{E}_1 = \lambda_2\mathfrak{E}_2$); an der Trennungsfläche befindet sich dann auch wahre Ladung und die Ladungen der Belegungen sind verändert. Dieser allmählichen Aenderung der Verteilung entspricht die Rückstandbildung. Wird nach hinreichend langer Zeit — bei praktisch erreichtem stationärem Endzustand — der Kondensator durch momentanen Kurzschluß der Belegungen entladen, so fließt hierbei die disponible Ladung ab; bei unmittelbar darauf folgender Isolierung der Belegungen gleichen sich infolge der Leitung die Ladung der Trennungsfläche und die durch sie an den Belegungen gebundenen Ladungen aus und es tritt eine neuerliche Ladung des Kondensators auf, die dem Freiwerden des Rückstandes entspricht und sich aus den gegebenen Größen exakt berechnen läßt.

Die Größe der disponiblen Ladung, des stationären Leitungsstromes, der gesamten Rückstandladung und der zeitliche Verlauf des Freiwerdens des Rückstandes lassen sich auch im allgemeineren Falle berechnen, daß nicht zwei, sondern beliebig viele Schichten aus verschiedenen Dielektrika zusammengesetzt werden (Maxwell, weitere Ausführung der Theorie durch Hollevigue und durch Heß). Ebenso läßt sich die Gültigkeit des Superpositionsprinzips aus diesen Annahmen allgemein beweisen, dagegen führt der Versuch, den zeitlichen Verlauf des rückstandbildenden Stromes, also die Funktion $\varphi(t)$, zu berechnen, auf Schwierigkeiten mathematischer Natur. Die Kenntnis dieser Funktion ist aber nach den Ausführungen auf Seite 994 die Grundlage für Ermittelung der Gesetze der Siemenswärme und der Abhängigkeit der DK von Ladungsdauer oder Periode.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß künstlich hergestellte „geschichtete Dielektrika" tatsächlich das qualitative Verhalten rückstandbildender Medien zeigen; auch gelang es in manchen Fällen, bei scheinbar homogenen, aber rückstandbildenden Dielektrika, z. B. Paraffin, durch sorgfältige Reinigung des Stoffes die Rückstandbildung zu unterdrücken und damit die Theorie, daß Inhomogenität die Ursache des Rückstandes sei, zu stützen. Andere Versuche gleicher Art verliefen aber ergebnislos. Ebenso tritt keine Rückstandsbildung auf, wenn ursprünglich rückstandsfreie flüssige Dielektrika zu einer Mischung oder Lösung vereinigt werden, also ein in bezug auf molekulare Struktur inhomogenes Medium bilden.

II. Anomalien der Leitung. Daß die Leitung im Dielektrikum zwar qualitativ die Erscheinung der Siemenswärme und der Abhängigkeit der DK von Ladungsdauer oder Periode erklärt, nicht aber quantitativ, wurde bereits erwähnt. Unter Berücksichtigung der anomalen Leitung scheint die Zurückführung auch der Rückstandbildung und der mit ihr zusammenhängenden Erscheinungen auf Leitung eher möglich.

Die anomale Leitung als solche läßt sich erklären durch die Annahme, daß sie auf Ionenleitung beruht und ähnlichen Gesetzen folgt, wie sie bei ionisierten Gasen gefunden wurden (vgl. den Artikel „Elektrizitätsleitung in Gasen"). Tatsächlich ist es gelungen, in flüssigen Dielektrika die Zahl der Ionen in der Volumeinheit, die Beweglichkeit der Ionen, die Ionisierungsstärke und den „Koeffizienten der Wiedervereinigung" der Größenordnung nach zu bestimmen.

Durch anomale Leitung können zwar einige der früher besprochenen Erscheinungen qualitativ erklärt werden, z. B. die Zunahme der

scheinbaren Kapazität eines Kondensators mi zunehmender Ladungszeit oder Periode, sowie die Tatsache, daß die Siemenswärme größer ist, als dem stationären Werte der Leitfähigkeit entspricht, und daß sie mit abnehmender Periode des Wechselstromes ansteigt; doch sind die charakteristischen Eigenschaften des rückstandbildenden Stromes, insbesondere die Gültigkeit des Superpositionsprinzips, aus der Ionenhypothese nicht ableitbar.

Die auf anomaler Leitung beruhenden Vorgänge dürften daher wohl an den bei Dielektrikas beobachteten Erscheinungen beteiligt sein, besonders bei flüssigen; doch erklären sie nicht vollständig alle Anomalien.

III. Anomalien der dielektrischen Verschiebung. Als dritte Erklärungsmöglichkeit bleibt übrig, die einfachen Grundannahmen der Maxwellschen Theorie über die Beziehung zwischen der dielektrischen Verschiebung und der Feldstärke aufzugeben und durch verwickeltere zu ersetzen; hiernach ist der Proportionalitätsfaktor zwischen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ keine Konstante, sondern entweder von der Größe oder von dem zeitlichen Verlaufe der Feldstärke abhängig.

Mit Rücksicht auf analoge Verhältnisse im Gebiete der Elastizität und des Magnetismus spricht man in diesem Falle von „dielektrischer Nachwirkung“ oder „dielektrischer Hysteresis“ im weiteren Sinne des Wortes (Boltzmann, Hopkinson).

Es handelt sich nun zunächst um eine präzisere Formulierung der Abhängigkeit der dielektrischen Verschiebung von der „Vorgeschichte“ des Dielektrikums.

Eigentliche Hysteresis, im engeren Sinne des Wortes, wird häufig jene Form der Nachwirkung genannt, die bei ferromagnetischen Stoffen in bezug auf die Abhängigkeit der „magnetischen Induktion“ von der magnetischen Feldstärke beobachtet wurde (vgl. den Artikel „Magnetische Influenz“). Die Uebertragung auf elektrische Vorgänge führt zu folgenden Annahmen: Bei periodisch wechselnder Feldstärke $\mathfrak{E}$ (Wechselspannung) wird der jeweilige Wert der dielektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}$ durch die Ordinate der in Figur 7 schematisch abgebildeten Kurve („Hysteresis-Schleife“) dargestellt. Der Flächeninhalt dieser Schleife ist ein Maß der innerhalb einer Periode des Wechselstromes in Wärme umgewandelten Energie. Es folgt weiter die Existenz einer „dielektrischen Koerzitivkraft“ (in der Figur OA) und einer „remanenten Elektrisierung“ (OB). Trotz gewisser Analogien, die zwischen den dielektrischen Energieverlusten und der Hysteresiswärme magnetischer Stoffe bestehen, ist nach eingehenden Untersuchungen Beaulards diese Theorie ungeeignet, die tatsächlich beobachteten Erscheinungen zu erklären.

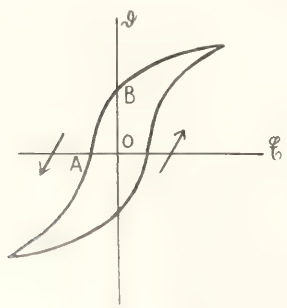


Fig. 7.

Viskose Hysteresis (elektrische Viskosität). Die Grundannahme dieser Theorie ist es, daß bei veränderlicher elektrischer Feldstärke die dielektrische Verschiebung nicht in jedem Augenblicke der gerade bestehenden Feldstärke proportional ist, sondern nach einem bestimmten Gesetze des zeitlichen Verlaufes sich einem der Feldstärke proportionalen stationären Endwerte annähert. Bei Erregung eines konstanten Feldes wird daher der stationäre Zustand allmählich, nicht aber sofort, erreicht; bei veränderlicher (z. B. periodisch wechselnder) Feldstärke bleibt die dielektrische Verschiebung hinter den dem stationären Gleichgewichtszustande entsprechenden Werten zurück. Diese „Verspätung“ führt zum Namen „Hysteresis“, die Analogie mit dem Verhalten eines Körpers, der innerhalb einer zähen (viskosen) Flüssigkeit wechselnden Kräften unterliegt, zum Namen „Viskosität“.

Eine bestimmte Annahme über das Gesetz des zeitlichen Verlaufes hat zuerst H. Pellat eingeführt.

Nach dieser Theorie kann die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ in zwei Bestandteile zerlegt werden: $\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2$. Der Teil $\mathfrak{D}_1$ folgt unmittelbar jeder Aenderung von $\mathfrak{E}$ und ist daher stets: $\mathfrak{D}_1 = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}$; hierbei ist ε die „wahre Dielektrizitätskonstante“ und durch $\mathfrak{D}_1$ ist die disponible Ladung bestimmt. Der Teil $\mathfrak{D}_2$ strebt einem ebenfalls $\mathfrak{E}$ proportionalen Endwert $\frac{\vartheta}{4\pi}\mathfrak{E}$ zu, und zwar nach der Gleichung: $\frac{d\mathfrak{D}_2}{dt} = -\alpha\left(\mathfrak{D}_2 - \frac{\vartheta}{4\pi}\mathfrak{E}\right)$. Bei konstantem $\mathfrak{E}$ wird daher:

$$\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E} + \frac{\vartheta}{4\pi}\left(1 - e^{-\alpha t}\right)\mathfrak{E}.$$

Dem allmählichen Anwachsen von $\mathfrak{D}$ entspricht die Rückstandsbildung, und zwar hat die auf S. 993 eingeführte Funktion $\varphi(t)$ den speziellen Wert $\varphi(t) = \alpha\vartheta e^{-\alpha t}$ erhalten. Die Gültigkeit des Superpositionsprinzips läßt sich allgemein beweisen.

Da das von dieser Theorie angenommene Gesetz des zeitlichen Verlaufes des rückstandsbildenden Stromes mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, hat Schweidler die Annahmen der Pellatschen Theorie etwas verallgemeinert.

Die Größe $\mathfrak{D}_2$ der Pellatschen Formel wird hierin in eine Summe beliebig vieler Glieder zerlegt, von denen jedes einzelne nach einem dem Pellatschen ganz gleichen Gesetze sich verändert; nur sind die Werte der Konstanten α und ϑ für alle Glieder verschieden; es wird also $\varphi(t) = \Sigma \alpha_i \vartheta_i e^{-\alpha_i t}$. Sind alle Werte von α_i und ϑ_i bekannt, so läßt sich außer dem Rückstande auch die Aenderung der scheinbaren Kapazität mit der Periode und die Erzeugung von Siemenswärme quantitativ berechnen. Wie Grover experimentell nachgewiesen hat, sind die Erscheinungen an Paraffinpapierkondensatoren tatsächlich durch diese Formeln darstellbar, wenn man obige Summe in drei Glieder mit passend gewählten Werten von α und ϑ zerlegt.

Ueber die molekulartheoretische Deutung dieser Theorie der dielektrischen Nachwirkung vgl. den nächsten Abschnitt.

Ebenso ist dort die bisher nicht behandelte Anomalie der Dispersionserscheinungen auf molekulare Vorgänge zurückgeführt.

7. Molekulartheorie der Dielektrika. Die Faraday-Maxwellsche Auffassung des elektromagnetischen Feldes betrachtet die Dielektrika als homogene Medien, sieht also bewußterweise von dem Aufbau der Materie aus Atomen und Molekülen ab; ihre Differentialgleichungen beziehen sich somit auf Mittelwerte der elektrischen Größen in Räumen, deren Dimensionen hinreichend groß gegen die eines einzelnen Moleküles sind. Etwas veränderte Gesichtspunkte liefert die Berücksichtigung der atomistischen Struktur der Materie.

7a) Annahme leitender Moleküle. Eine ältere Theorie geht von der Vorstellung aus, daß die einzelnen Moleküle auch eines Isolators leitend, aber durch nichtleitende Zwischenräume (Vakuum) voneinander getrennt sind; ein grobes Modell eines Dielektrikums nach dieser Auffassung wird also durch einen Nichtleiter dargestellt, in dem zahlreiche einander nicht berührende Metallteilchen eingebettet sind. Es ist sofort ersichtlich, daß ein derartiges Medium — als Dielektrikum zwischen die Belegungen eines Kondensators gebracht — infolge der Influenzladungen der leitenden Teilchen die Kapazität des Kondensators erhöhen muß. Die Größe der Kapazitätserhöhung, somit die scheinbare Dielektrizitätskonstante, ist durch die Zahl, die Größe und die Anordnung der leitenden Teilchen bedingt.

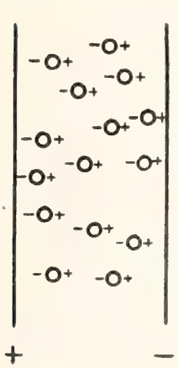


Fig. 8.

Unter der Voraussetzung, daß diese gleichmäßig verteilt und kugelförmig sind und daß ihre mittleren Entfernungen groß gegen ihren Durchmesser sind, läßt sich die sogenannte „Clausius-Mosottische Formel" ableiten:

$$\varepsilon = \frac{1+2\omega}{1-\omega} \quad \text{oder:} \quad \omega = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$$

Hierbei ist ε die scheinbare DK des Stoffes, ω die relative Raumerfüllung, d. i. das Verhältnis des von leitenden Molekülen eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen. Da nun die Dichte d des Stoffes (im gewöhnlichen Sinne als experimentell bestimmtes spezifisches Gewicht) zur „wahren Dichte" d_0 des wirklich von wägbarer Materie erfüllten Raumes in der Beziehung steht: $d = d_0 \omega$, folgt aus der Clausius-Mosottischen Formel die Gleichung:

$$\frac{d}{\omega} = \frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1}\, d = d_0.$$

Dabei kann für einen bestimmten Stoff d_0 als Konstante betrachtet werden, insofern man Dichteänderungen, die durch Aenderungen der Temperatur, des Druckes oder des Aggregatzustandes hervorgerufen sind, bloß auf Änderungen der Verteilung der Moleküle, nicht ihres wahren Volumens zurückführt.

Die Konstanz des obigen Ausdruckes und damit die Richtigkeit der Clausius-Mosottischen Formel läßt sich also experimentell prüfen.

Bei Gasen, wo ω sehr klein, also $\varepsilon = 1+3\omega$, ist tatsächlich $(\varepsilon-1) = 3\omega$ der Dichte proportional.

Dagegen ist die Temperaturabhängigkeit der DK flüssiger und fester Dielektrika in vielen Fällen durch die Formel nicht dargestellt.

Sucht man auf Grund der Clausius-Mosottischen Formel aus der beobachteten DK eines flüssigen Dielektrikums die DK desselben Stoffes in dampfförmigen Zustand zu berechnen oder umgekehrt, so ist oft gute Übereinstimmung vorhanden, bisweilen aber versagt die Formel.

Nimmt man statt kugelförmiger Teilchen ellipsoidische an oder statt gleichförmiger Verteilung eine nach verschiedenen Richtungen verschieden dichte Anordnung der Teilchen, so lassen sich in analoger Weise die Eigenschaften anisotroper Dielektrika erklären (Lampa).

7b) Elektronentheorie der Dielektrika. Die Elektronentheorie (vgl. den Artikel „Elektronen") geht von der Annahme aus, daß im leeren Raume die Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes gültig sind, daß aber die „Ladungen", also die Anfangs- und Endpunkte der elektrischen Kraftlinien, unveränderlich an materielle Teilchen von träger Masse (Ionen und Elektronen) gebunden sind; die absolute Größe der Ladung eines solchen Teilchens ist gleich (oder ein ganzzahliges Vielfaches) einer uni-

versellen Naturkonstante, dem sogenannten „Elementarquantum der Elektrizität“ ($e = 4{,}7 . 10^{-10}$ stat. Einh. angenähert).

Die Vorgänge der Elektrizitätsleitung beruhen auf Ladungstransport durch Bewegung der Ionen und Elektronen; die dielektrischen Erscheinungen sind bedingt durch relative Verschiebung der positiven und negativen Elementarbestandteile eines Moleküles oder Atomes; diese relative Verschiebbarkeit ersetzt also die Leitung im Moleküle nach der älteren Auffassung.

In bezug auf die Einzelheiten dieses Vorganges können noch zwei Hauptformen der Theorie unterschieden werden: 1. die Elementarbestandteile mit dem absoluten Betrage nach gleicher, dem Vorzeichen nach entgegengesetzter Ladung ep (e = Elementarquantum, p = ganze Zahl) sind innerhalb des Moleküles durch „quasielastische“ Kräfte aneinander gebunden und entfernen sich voneinander unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes um eine der Feldstärke proportionale Strecke; 2. die beiden Elementarbestandteile sind in unveränderlicher Entfernung, bilden also einen „fixen Dipol“ und unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes tritt eine teilweise Gleichrichtung (parallel der Richtung des Feldes) der Achsen der Dipole ein, ähnlich wie dies in der Molekulartheorie des Magnetismus angenommen wird (H. v. Helmholtz).

Das Produkt $M = pe.l$ aus der absoluten Größe und der Distanz der beiden Ladungen wird das „elektrische Moment“ des Dipoles genannt. Die Voraussetzung, daß das mittlere Moment eines einzelnen Dipoles proportional der Feldstärke sei, also: $M = pe.l_0.\mathfrak{E}$, führt zu einer anschaulichen Vorstellung der Begriffe „Polarisation“, „wahre“ und „freie“ Ladung (vgl. S. 988/89). Die Belegungen A und B eines Kondensators tragen pro Flächeneinheit die Ladungen $\pm\sigma$; in der Volumeinheit des Dielektrikums sind N Dipole vom mittleren Momente $pel_0.\mathfrak{E}$ vorhanden; dann ist das elektrische Feld dasselbe, als ob eine der positiven Belegung A anliegende Schicht der Dicke $l_0\mathfrak{E}$ in der Volumeinheit die Ladung: $-Npe$ und eine gleichdicke Schicht an B die Ladung $+Npe$ enthielte, während im Innern in der Volumeinheit gleich viel positive und negative Ladungen enthalten sind. Die von den Dipolen herrührende scheinbare Flächendichte ist also: $\sigma' = \mp Npel_0\mathfrak{E}$; σ stellt die wahre, $(\sigma - \sigma')$ die freie Flächendichte der Ladung dar. Die Feldstärke ist gegeben durch: $\mathfrak{E} = 4\pi(\sigma - \sigma') = 4\pi(\mathfrak{D} - \mathfrak{P})$; es ist also $\mathfrak{P} = \varkappa\mathfrak{E} = Npel_0.\mathfrak{E}$ und somit $\varepsilon = 1 + 4\pi\varkappa = (1 + 4\pi Npel_0)$.

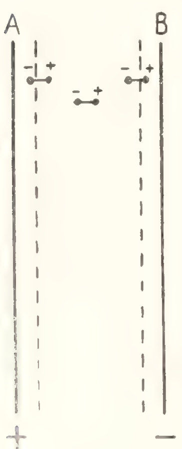


Fig. 9.

Wird die erste der beiden oben erwähnten Annahmen gemacht, nämlich daß die Ladungen des Dipoles durch quasielastische, der Entfernung proportionale Anziehungskräfte aneinander gebunden sind, so folgt hieraus, daß der Dipol eine durch die Größe dieser Kraft und durch die Masse der Ladungsträger bestimmte Eigenperiode τ_0 seiner Schwingungen besitzt oder daß er, wie man sich ausdrückt, ein „elektrischer Resonator“ ist. Ein periodisch wechselndes elektrisches Feld oder eine im Dielektrikum fortschreitende elektromagnetische Welle wird daher in verschiedener Weise beeinflußt, je nach dem Verhältnisse, das zwischen der Periode τ und der Eigenperiode τ_0 der Resonatoren besteht. Auf dieser Grundlage lassen sich die Dispersionserscheinungen in dielektrischen Medien erklären, (H. A. Lorentz, P. Drude, M. Planck).

Für den Brechungskoeffizienten n einer elektrischen Welle der Periode τ ergibt sich die Beziehung: $\frac{1}{n^2-1} + a = b\left[\frac{1}{\tau_0^2} - \frac{1}{\tau^2}\right]$, wo a und b Konstante sind. Die Spezialfälle sind:

τ sehr groß gegen τ_0; $n = \text{const.}$ (keine Dispersion);

$\tau > \tau_0$; $n > 1$, mit abnehmenden τ zunehmend (normale Dispersion);

τ nahe gleich τ_0; bei abnehmendem τ springt n von hohen positiven auf negative Werte über (anomale Dispersion im Gebiete eines Streifens selektiver Absorption).

$\tau < \tau_0$; $n < 1$, mit abnehmendem τ wachsend (anomale Dispersion auf der kurzwelligen Seite des Absorptionstreifens);

τ sehr klein gegen τ_0; n nähert sich dem Grenzwert 1; (das Medium verhält sich gegenüber sehr raschen Schwingungen, denen die Resonatoren nicht folgen können, wie der leere Raum).

Die Annahme einheitlicher Resonatoren kann natürlich durch die allgemeinere ersetzt werden, daß gleichzeitig Resonatoren verschiedener Eigenperioden vorhanden sind.

Die Leitung in Dielektrikas erklärt sich aus der Annahme, daß neben den im Moleküle gebundenen Ionen und Elektronen („Polarisationselektronen“) auch frei bewegliche vorhanden sind (elektrolytische Ionen und „Leitungselektronen“). Speziell die Untersuchung flüssiger Dielektrika (vgl. Seite 993) hat ergeben, daß zwei Typen von Ionen vorhanden sind, solche mit einer Beweglichkeit (= Wanderungsgeschwindigkeit in einem elektrischen Felde der Stärke Eins) gleicher Größenordnung wie die der Ionen gewöhnlicher Elektrolyte, und solche von bedeutend kleinerer Beweglichkeit. Ebenso ist für manche feste Dielektrika, z. B. Glas, elektrolytische Leitung nachgewiesen. Über die Existenz von Leitungselektronen in Dielektrikas ist bisher nichts Sicheres festgestellt.

Gegenüber relativ langsam veränderlichen Feldern verhält sich ein Stoff mit Resonatoren, deren Eigenperiode τ_0 klein ist, wie ein normales — eventuell leitendes — Dielektrikum. Nimmt man neben jenen Resonatoren, die eine mehr oder minder gedämpfte Schwingung der Periode τ_0 ausführen können, auch solche an, deren Bewegung aperiodisch gedämpft ist, so lassen sich die Erscheinungen der dielektrischen Nachwirkung darauf zurückführen (Schweidler).

Der Pellatschen Theorie (vgl. Seite 996) entspricht die Annahme, daß die „Relaxationszeit" der aperiodisch gedämpften Resonatoren den einheitlichen Wert $\frac{1}{\alpha}$ hat und daß der Quotient $\frac{\vartheta}{\varepsilon}$ angibt, in welchem Verhältnis die Zahl der in der Volumeinheit befindlichen aperiodisch gedämpften Resonatoren zur Zahl der schwingungsfähigen steht; nach der modifizierten Theorie ist nicht bloß eine Sorte solcher aperiodisch gedämpfter Resonatoren vorhanden, sondern es sind gleichzeitig verschiedene Sorten vorhanden, deren reziproke Relaxationszeiten durch $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ und deren relative Anzahl in der Volumeinheit durch $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \ldots$ gegeben sind.

Die Annahme von Dipolen unveränderlichen Momentes, die in einem der Feldstärke proportionalen Betrage dieser parallel gerichtet werden, ist speziell geeignet, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zu erklären (P. Debye).

8. Anhang: Tabelle der Dielektrizitätskonstanten. Folgende Tabelle ist ein durch einige neuere Resultate ergänzter Auszug aus den ausführlichen und mit Zitat der Originalarbeit versehenen Angaben in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (3. Aufl. 1905) und in L. Graetz, Eigenschaften der Dielektrika (aus Winkelmanns Handbuch der Physik 2. Aufl. Bd. IV/1. 1905).

Die Angaben verschiedener Autoren zeigen oft große Differenzen, die nicht bloß auf Beobachtungsfehlern, sondern auch teils auf der Dispersion oder der durch anomales Verhalten bedingten Abhängigkeit der DK von der Periode, teils auf mangelhafter Definition des Materiales beruhen. Nachstehende Tabelle enthält in der Regel an zweiter Stelle die Angabe der Temperatur (Celsiusskale) und an dritter Stelle die Periodendauer (in sec), falls die Methode der elektrischen Wellen angewendet wurde. Ist die Periode so groß, daß eigentliche Dispersion nicht mehr von Einfluß ist (statische Methoden, Wechselstrom), so ist $\tau = \infty$ gesetzt; hierbei kann aber die auf dielektrischer Nachwirkung beruhende Abhängigkeit der DK von τ das Resultat noch beeinflussen.

Gase (bei 0° C):	ε	
Luft (1 At)	1,00059	
„ (20 At)	1,011	
„ (100 At)	1,055	
Wasserstoff (1 At)	1,00026	
„ (20 At)	1,005	
„ (100 At)	1,024	
Kohlenoxyd (1 At)	1,00069	
Kohlendioxyd (1 At)	1,00096	
Methan (1 At)	1,00094	
Helium (1 At)	1,00007	
Gesättigte Dämpfe:		
Benzol (100° C)	1,003	
Chloroform (120° C)	1,004	
Schwefelkohlenstoff (100° C)	1,0024	
Wasserdampf (145° C)	1,007	
Aethylalkohol (100° C)	1,007	
Aethyläther (100° C)	1,005	
Verflüssigte Gase:		
Flüssige Luft (Siedetemperatur)	1,43 / 1,50	
Sauerstoff (—182° C)	1,49	
Kohlendioxyd (0° C)	1,58	
„ (krit. Temperatur)	1,25	
Flüssigkeiten:		
Benzol, 18° C, 25. 10^{-10} sec;	2,26	
Toluol, 18° C, 25. 10^{-10} „	2,32	
Ortho-Xylol, 18° C, 25. 10^{-10} sec	2,57	
Meta-Xylol, 18° C, 25. 10^{-10} sec	2,37	
Chloroform, 18° C, 25. 10^{-10} sec	5,0	
Hexan, 18° C, ∞	1,88	
Petroläther, 18 °C, ∞	1,78	
Petroleum, 18° C, ∞	2,1	
„ 18° C, 400. 10^{-10} / „ 18° C, 400. 10^{-10}	1,96 / 2,13	
Paraffinöl, 18° C, ∞	2,12	
Olivenöl, 18° C, ∞	3,1	
Aethylalkohol, 18° C, ∞	25,8	
„ 0° C, ∞	28,4	
„ —40° C, ∞	35,3	
„ —120° C, ∞	54,6	
„ 18° C, 70. 10^{-10}	24,4	
„ 18° C, 25. 10^{-10}	23,0	
„ 18° C, 1,3. 10^{-10}	8,8	
„ 18° C, 0,3. 10^{-10}	6,8	
Methylalkohol, 18° C, ∞	31	
„ 0° C, ∞	35	
„ —100° C, ∞	58	
Aethyläther, 18° C, ∞	4,37	
Ameisensäure, 18° C, 10^{-10} sec	60	
Aceton, 18° C, —	21	
„ 0° C, —	27	
Schwefelkohlenstoff, 18° C, ∞	2,6	
Wasser, 18° C, —	81	
„ 0° C, —	88	
Eis, —5° C, 4. 10^{-8} sec	3	
„ —190° C, 25. 10^{-10}	1,8 / 3,0	
Feste Körper (Zimmertemperatur):		
Schwefel, amorph, —	3,6	bis 4,2
Quarz (⊥ Achse), —	4,4	„ 4,7
Quarzglas, ∞	4,3	
„ 25. 10^{-10}	3,2	
Kalkspat (∥ Achse), —	8,5	
„ (⊥ Achse), —	8,0	
Glimmer, ∞	5,7	„ 6,6
Steinsalz, 25. 10^{-10}	5,6	
Gewöhnliches Glas, ∞	3,3	„ 11
„ „ 10^{-7}	2,7	„ 6
Spiegelglas, ∞	3,5	„ 7
Rohkautschuk, ∞	2,1	„ 2,2
Kautschuk, vulkan., ∞	2,5	„ 2,7

Hartgummi, ∞	2,5 bis 2,7
Guttapercha, ∞	2,5 „ 4,4
Schellack, ∞	2,7 „ 3,7
Kolophonium, ∞	2,5
Bernstein, ∞	2,8

Literatur. *Es sind nur grundlegende oder zusammenfassende Darstellungen angeführt.* **M. Faraday,** *Experimental Researches in Electricity. 1839 bis 1855. Deutsche Ausgabe von S. Kalischer. 1889.* — **J. C. Maxwell,** *Treatise on Electricity and Magnetism. 1873. Deutsche Ausgabe von B. Weinstein. 1889.* — **R. Clausius,** *Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. Bd. 2. 1879.* — **H. v. Helmholtz,** *Gesammelte Abhandlungen I, 545.* — **L. Boltzmann,** *Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes. 1891.* — **H. Hertz,** *Gesammelte Werke. Bd. 2, Nr. 13. 1890.* — **O. Heaviside,** *Electromagnetic Theory. 1893.* — **P. Drude,** *Physik des Aethers. 1894.* — **H. A. Lorentz,** *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften. V, II, Heft 1, S. 63 bis 280. 1904.* — **L. Graetz,** *Eigenschaften der Dielektrika. In Winkelmanns Handbuch der Physik. Bd. IV/1, S. 77 bis 171. 1905. Mit Literaturnachweis bis zum Jahre 1902.* — **A. Föppl und M. Abraham,** *Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität. 1907.* — **E. v. Schweidler,** *Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Bd. 116. 1907. Auch Annalen der Physik. 4. Folge. Bd. 24. 1907. Mit Literaturverzeichnis.* — **G. Rudorf,** *Die Dielektrizitätskonstanten und die Refraktionsäquivalente. Bericht im Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik. Bd. 7. 1910.*

E. v. Schweidler.

Dielektrizität der Kristalle.

Pyroelektrizität und Piëzoelektrizität.

1. Phänomenologische und molekulare Theorie. 2. Pyroelektrizität des Turmalins. 3. Permanente Elektrizität des Turmalins. 4. Quantitative Beziehungen. 5. Piëzoelektrische Erscheinungen. 6. Phänomenologische Theorie der piëzoelektrischen Erscheinungen. 7. Piëzoelektrische Moduln des Turmalins. Wahre und falsche Pyroelektrizität. 8. Piëzoelektrizität des Quarzes. 9. Reziproke Erscheinungen. 10. Zur molekularen Theorie der Piëzo- und Pyroelektrizität.

1. Phänomenologische und molekulare Theorie. In der Lehre von der Diëlektrizität der Kristalle bieten sich, ebenso wie bei anderen Molekularerscheinungen zwei verschiedene Wege der Forschung dar; wir bezeichnen sie als den phänomenologischen und als den molekulartheoretischen. Da wir im folgenden von beiden Methoden abwechselnd Gebrauch machen werden, so scheint es nützlich, einige allgemeine Bemerkungen über ihren Charakter und über ihr wechselseitiges Verhältnis voranzuschicken.

Zu einer Theorie physikalischer Erscheinungen kann man auf einem doppelten Wege gelangen. Bei der Verfolgung des ersten hält man sich unmittelbar an die beobachteten Erscheinungen. Man sucht die Umstände, unter denen die Erscheinung eintritt, ihre Ursachen durch gemessene Werte zahlenmäßig festzulegen. Ebenso mißt man die als Folge jener Umstände eintretenden Veränderungen der Körper. Man erhält auf diese Weise zwei Reihen von Zahlen, die wir als die Parameter der Ursachen und als die Parameter der Folgeerscheinungen oder Wirkungen bezeichnen können. Dabei ist zu beachten, daß bei allen Veränderungen der Körper, welche sich in umkehrbarer Weise vollziehen, dieselbe Gruppe von Parametern das eine Mal als Parameter der Ursachen, das andere Mal als Parameter der Wirkungen erscheinen kann. Die Methode der phänomenologischen Theorien besteht nun darin, daß sie zwischen den Parametern der Ursachen und zwischen den Parametern der Wirkungen mathematische Beziehungen aufstellen, welche eine Vorausberechnung der Wirkungen bei gegebenen Ursachen gestatten, ohne daß man sich irgendwelche anschauliche Vorstellungen über die Natur der Körper und die zwischen ihren Teilchen wirkenden Kräfte zu bilden braucht. Für diese mathematischen Beziehungen wird man zunächst immer die möglichst einfache Form wählen. Für eine große Zahl von Erscheinungen reicht es erfahrungsgemäß aus, die Parameter der Wirkungen gleich linearen Funktionen der Parameter der Ursachen zu setzen. Der große Vorzug der phänomenologischen Theorien besteht in ihrer Unabhängigkeit von speziellen Vorstellungen über die Natur der Körper; ihre Gleichungen behalten ihre Gültigkeit, wie auch jene Vorstellungen im Laufe der Zeit wechseln mögen. Weniger geeignet erscheint die phänomenologische Methode als Leitfaden zum Aufsuchen neuer Tatsachen und zum Auffinden von Beziehungen zwischen verschiedenen Klassen von Erscheinungen. Wir können auf die Körper mechanische, elektrische, magnetische, thermische Wirkungen ausüben; ihnen entspricht eine große Zahl verschiedenartiger möglicher Erscheinungen. Ihre Darstellung erfordert die Bestimmung einer überaus großen Zahl von Koeffizienten, welche in den erwähnten linearen Wechselbeziehungen der Parameter auftreten. Die Erfahrung zeigt, daß manche dieser Koeffizienten Null sind oder von der Null nur äußerst wenig abweichende Werte besitzen. Das heißt also, von den Wirkungen, welche vom rein phänomenologischen Standpunkte aus gleich berechtigt und gleich wahrscheinlich sind, fallen die einen völlig aus, während andere in auffallender Stärke in Erscheinung treten. Die phänomenologische

Theorie läßt ferner Wirkungen höherer Ordnung als möglich erscheinen, welche gleichzeitig von zwei oder mehr verschiedenen Ursachen abhängen; die Gleichungen, welche solchen Erscheinungen entsprechen, enthalten dann neben den Parametern der Wirkungen mehrere Klassen von Parametern der Ursachen. In der Tat wird eine derartige Abhängigkeit schon dadurch bedingt, daß alle physikalischen Koeffizienten in Wirklichkeit nicht konstant, sondern abhängig von den Temperaturverhältnissen sind. Man sieht, daß durch die obige Bemerkung eine scheinbar unbegrenzte Fülle möglicher neuer Erscheinungen gegeben ist. Es sind indes nur wenige derartige Fälle genauer untersucht. Die phänomenologische Theorie selber besitzt nun kein Kriterium dafür, ob Erscheinungen, die auf jenem Wege vorauszusagen sind, wirklich eintreten werden oder nicht.

Hier tritt ergänzend ein der zweite Weg, auf dem wir zum Aufbau einer Theorie gelangen können, die Molekularhypothese. Man denkt sich die Körper aufgebaut aus kleinsten Teilchen, den Molekülen, welche in die Ferne aufeinander wirken. Ihre Wechselwirkungen können entweder durch Zentralkräfte dargestellt sein, welche nur von der Entfernung der Schwerpunkte der Teilchen abhängen, deren Richtung mit der Verbindungslinie der Schwerpunkte zusammenfällt. Es ist aber ebenso denkbar, daß die Moleküle der Körper aufeinander wirken wie zwei starre Massen von endlicher Größe oder wie zwei Magnete, daß sie also translatorische Kräfte nach einer nicht mit der Verbindungslinie der Schwerpunkte zusammenfallenden Richtung und zugleich rotatorische Wirkungen aufeinander ausüben. Es ist nun klar, daß alle Erscheinungen, die wir an den Körpern beobachten, ihren gemeinsamen Grund in der Konstitution der Moleküle und dem Gesetze ihrer Wechselwirkung haben müssen. Die Koeffizienten, welche in den Ansätzen der phänomenologischen Theorien in so großer Zahl auftreten, können in Wirklichkeit nicht voneinander unabhängig sein, sie müssen alle gegeben sein durch die Konstitution der Moleküle und das Gesetz ihrer Wechselwirkungen. Die Ansätze der phänomenologischen Theorie können wir in gewissem Sinne vergleichen mit der Darstellung der Planetenbahnen durch eine Häufung von Kreisbewegungen. Wenn es gelänge, die molekulare Theorie der Materie durchzuführen, so wäre der Fortschritt ein ähnlicher, wie der von den Keplerschen Gesetzen zu der Newtonschen Theorie.

2. Pyroelektrizität des Turmalins. Im Jahre 1703 brachten holländische Kaufleute einen Halbedelstein, den Turmalin, mit aus Ceylon. Man entdeckte wohl durch Zufall die Tatsache, daß der erhitzte Turmalin Kohlenasche anzog, und die angezogene bald darauf wieder abstieß. Der Turmalin wurde daher von den Holländern als „Aschentrecker" bezeichnet. Später erkannte man, daß die beobachtete Erscheinung auf einer elektrischen Erregung des Turmalins beruht.

Der Turmalin kristallisiert im hexagonalen System, und zwar gehört er der hemimorph-tetartoëdrischen Gruppe an. Wir finden an ihm leicht eine reguläre sechsseitige Säule sowie eine dreiseitige Säule, durch welche die abwechselnden Kanten der ersteren gerade abgestumpft werden. Endlich ein Rhomboeder, dessen Flächen an dem einen Ende des Kristalles gerade über den Flächen, an dem anderen gerade über den Kanten der dreiseitigen Säule sich befinden. Wir bezeichnen das erstere als das analoge, das letztere als das antiloge Ende. Besonders deutlich tritt der Unterschied dann hervor, wenn die Flächen der sechsseitigen Säule völlig verschwinden, wie in Figur 1 (S. 1007). Die drei Ebenen, welche durch die Achse der beiden Säulen, die Hauptachse des Kristalls senkrecht zu den Seiten der dreiseitigen Säule hindurchgehen, sind Symmetrieebenen.

Die Verteilung der elektrischen Ladung, welche bei der Abkühlung eines erhitzten Turmalins an seiner Oberfläche auftritt, hat Kundt unmittelbar anschaulich gemacht, mit Hilfe der Lichtenbergschen Methode der Bestäubung. Ein Gemisch von Mennige und Schwefelpulver wird durch ein Sieb von Baumwollefäden hindurchgetrieben; infolge der Reibung werden die Teilchen des Schwefels negativ, die Teilchen der Mennige positiv elektrisch. Es werden also die Schwefelteilchen angezogen von den positiv elektrischen Stellen der Oberfläche, die Mennigeteilchen von den negativ elektrischen. Jene bedecken sich mit dem gelben Schwefel, diese mit der roten Mennige. Wenn man den sich abkühlenden Turmalin in dieser Weise bestäubt, so wird das analoge Ende rot, das antiloge Ende gelb; beim Abkühlen wird somit das analoge Ende negativ, das antiloge positiv elektrisch. Elektrische Erregung tritt ebenso ein, wenn man einen abgekühlten Turmalin sich erwärmen läßt; das Verhalten der beiden Enden kehrt sich dann aber um, das analoge ist positiv, das antiloge negativ elektrisch.

Bei der Ausführung des Abkühlungsversuches hängt man den Turmalin mit Hilfe einer Schlinge aus Kokonfaden im Inneren eines Trockenkastens auf, der auf eine konstante Temperatur etwa von 120° erhitzt wird. Wenn er in seinem ganzen Inneren die konstante Temperatur des Kastens angenommen hat, nimmt man ihn heraus, hängt ihn mit Hilfe der Kokonfaden-

schlinge frei auf und läßt das Gemisch von Mennige- und Schwefelpulver aus dem Bestäuber von oben herab auf ihn fallen.

3. Permanente Elektrizität des Turmalins. Zu quantitativen Untersuchungen über die pyroelektrische Erregung des Turmalins bieten sich zunächst zwei verschiedene von Gaugain und von Riecke herrührende Methoden dar. Gaugain umgibt die beiden Enden des Turmalins mit leitenden Hüllen; die eine davon verbindet er mit der Erde, die andere mit dem Knopfe eines Elektroskops. Dieses besteht aus einem einzigen vertikal herabhängenden Goldblatte, dem ein zur Erde abgeleiteter metallischer Konduktor gegenübergestellt wird. Sobald die bei der Abkühlung entwickelte Elektrizitätsmenge einen bestimmten, von den Abmessungen des Elektroskops abhängenden Betrag erreicht hat, schlägt das Goldblatt an den abgeleiteten Konduktor an, es erfolgt eine Selbstentladung des Elektroskops. Die Zahl der während der ganzen Abkühlung stattfindenden Selbstentladungen gibt in einer allerdings willkürlichen Einheit die Gesamtmenge der entwickelten Elektrizität. Die Resultate der Gaugainschen Untersuchungen sind in zwei von ihm aufgestellten Sätzen enthalten. 1. Die von einem Turmalin entwickelte Elektrizitätsmenge ist proportional seinem Querschnitt und unabhängig von seiner Länge. 2. Die Elektrizitätsmenge, welche ein Turmalin entwickelt, wenn seine Temperatur um eine gewisse Anzahl von Graden sinkt, ist unabhängig von der dazu erforderlichen Zeit.

Bei der von Riecke benützten Methode hängt man den Turmalin nach der Entfernung aus dem Trockenkasten frei über dem Knopfe eines Blattelektroskops auf und verfolgt die Divergenz des letzteren. Im ersten Momente nach der Herausnahme des Turmalins beobachtet man nie eine solche. Sie entwickelt sich erst allmählich, steigt zu einem Maximum an, um dann wieder zu Null herabzusinken. Die Größe des Maximums und die Zeit seines Eintritts hängen ab von der anfänglichen Temperatur, von der Abkühlungsgeschwindigkeit und von der Leitfähigkeit, welche die Oberfläche des Turmalins und der ihn umgebende Raum besitzen. Der Einfluß der Leitfähigkeit tritt insbesondere in dem Wiederabfalle der Ladung deutlich hervor. In vollkommen staubfreier, trockener und mäßig verdünnter Luft konnte die polare Ladung von Turmalinen, welche sich im Laufe von 36 bis 60 Minuten bis auf ½° über die umgebende Luft abkühlten, noch nach 24 bis 30 Stunden beobachtet werden. Durch diese Beobachtung findet eine von William Thomson (Lord Kelvin) ausgesprochene Vermutung ihre Bestätigung. Nach ihr sollte der Turmalin ein permanent elektrischer Körper sein, ebenso wie ein Stahlmagnet ein permanent magnetischer. Die Masse des Turmalins sollte von Hause aus dieselbe Art von elektrischer Polarisation besitzen, wie sie bei einem Isolator durch äußere elektrische Kräfte hervorgerufen wird. Wir nehmen dementsprechend an, daß zu jedem Moleküle des Turmalins zwei elektrische Pole mit gleicher, aber entgegengesetzter Ladung gehören; ihre Verbindungslinie, die elektrische Achse des Moleküls sei parallel mit der Hauptsache des Kristalls. Die Moleküle ordnen sich dann in Reihen oder Ketten, parallel mit der Kristallachse. Im Inneren stehen sich je zwei Pole mit entgegengesetzt gleicher Ladung unmittelbar gegenüber, so daß ihre Wirkungen nach außen hin sich wechselseitig kompensieren. Nur die in den Endgliedern der Ketten an der Oberfläche des Turmalins liegenden Pole können nach außen wirken. Sie bilden scheinbare elektrische Ladungen der Flächen, durch welche die Turmalinsäule an ihrem analogen und ihrem antilogen Ende begrenzt wird. Wir bezeichnen diese Ladungen mit I und nennen sie die äquivalenten Ladungen. Von ihnen wird aber nichts zu merken sein, wenn der Turmalin sich längere Zeit in einem Raume von konstanter Temperatur befunden hat. Infolge der Leitfähigkeit, welche die Turmalinoberfläche und die umgebende Luft immer bis zu einem gewissen Grade besitzen, lagert sich der Oberfläche des Turmalins von außen her eine elektrische Schicht auf, die wir mit A bezeichnen wollen. Ihre Dichte ist an jeder Stelle entgegengesetzt gleich der Dichte von I; eine freie nach außen wirkende Ladung ist also nicht vorhanden. Der in einem Trockenkasten längere Zeit erhitzte Turmalin übt in der Tat, wie die Beobachtung lehrt, keine elektrische Wirkung aus. Wenn aber seine Temperatur sinkt, so ändert sich die Stärke der molekularen Elektrizität. Diese Aenderung kann schon durch die Volumkontraktion und durch die veränderten Abstände der Moleküle bedingt sein, sie kann aber auch unmittelbar von der Temperaturänderung herrühren. Wie dem auch sei, jedenfalls erzeugt die Aenderung der inneren molekularen Ladung eine entsprechende Aenderung der äquivalenten Ladung I. Diese ist also eine Funktion der Temperatur t und wir wollen den der Temperatur t entsprechenden Wert mit I(t) bezeichnen. Die Dichte von I folgt ohne jede Verzögerung den Aenderungen der molekularen Ladung. Das gleiche ist aber nicht der Fall bei der äußerlichen Oberflächenladung A; denn eine Aenderung ist bei ihr, abgesehen von dem Einfluß, den die Flächenkontraktion auf die Dichte aus-

übt, nur möglich durch elektrische Strömungen an der Oberfläche des Turmalins oder in der umgebenden Luft. Wäre es möglich, diese Strömungen ganz zu verhindern, so könnte die Ladung A sich überhaupt nicht verändern. Während irgendeiner Phase der Abkühlung würde die Oberfläche des Turmalins eine freie elektrische Ladung F aufweisen, deren Dichte an jeder Stelle gleich sein würde der Differenz der Dichte von I(t) und von A. Würde unter diesen Umständen der Turmalin von der Temperatur t_1 des Trockenkastens bis auf die Temperatur t_0 der umgebenden Luft sich abkühlen, so würde er schließlich eine konstante elektrische Ladung an den beiden Polen aufweisen, und diese wären, wie man leicht sieht, gleich der Differenz der Ladungen $I(t_0) - I(t_1)$, d. h. gleich der Differenz der äquivalenten Ladungen, bei den Temperaturen t_0 und t_1. Die Annahme, daß die Oberfläche des Turmalins und der umgebende Raum vollkommen isolieren, stellt einen Grenzfall dar, dem man sich bis auf einen gewissen Grad nähern, den man aber nie ganz erreichen kann. In Wirklichkeit entwickeln sich an der Oberfläche des Turmalins und im umgebenden Raume Leitungsströme, sobald die entgegengesetzten freien Elektrizitäten an den Enden des Turmalins hervortreten. Diese bedingen einen fortwährenden Verlust an freier Ladung. Im Anfange der Abkühlung überwiegt die Entwickelung der molekularen Elektrizität über den Verlust durch Leitung. Es kommt ein Moment, in dem sich Entwickelung und Verlust gerade das Gleichgewicht halten; in diesem Momente hat die freie Ladung des Turmalins ihr Maximum erreicht. Von jetzt an überwiegt der Verlust an freier Elektrizität über die Entwickelung. Diese wird um so schwächer, je weiter der Turmalin sich abgekühlt hat, sie wird Null, wenn er die Temperatur seiner Umgebung erreicht hat. Die noch vorhandene freie Ladung verliert sich dann durch Leitung und schließlich besitzt die Oberflächenschichte A an jeder Stelle wieder dieselbe, nur entgegengesetzte Dichte, wie die äquivalente Ladung I; die freie Ladung des Turmalins ist damit verschwunden, und dieser erscheint von neuem als ein unelektrischer Körper.

4. Quantitative Beziehungen. Die weitere Verfolgung der im vorhergehenden Paragraphen entwickelten Vorstellungen führt zu quantitativen Gesetzen, welche im folgenden kurz zusammengestellt werden sollen.

Der Temperaturüberschuß des Trockenkastens über die Temperatur der Luft sei gleich Θ; die Zeit z wollen wir zunächst rechnen von dem Momente an, in dem der Turmalin aus dem Trockenkasten herausgenommen wurde; dann ist der Temperaturüberschuß den die Masse des Turmalins zur Zeit z über die Umgebung besitzt, gegeben durch:

$$\vartheta = \Theta e^{-az}.$$

Der Newtonsche Abkühlungskoeffizient a setzt sich zusammen aus der Oberfläche O des Turmalins, seiner spezifischen Wärme c, seiner Masse M und aus der äußeren Wärmeleitfähigkeit h nach der Formel:

$$a = \frac{Oh}{cM}.$$

Die Dichte der freien Oberflächenladung I—A werde bezeichnet mit η; für die durch Zerstreuung in der Zeit dz erfolgende Abnahme gelte die Gleichung:

$$d\eta = -q\eta\, dz,$$

wo q als Zerstreuungskoeffizient bezeichnet werde. Rechnet man die Zeit von dem Augenblicke an, in dem der Turmalin aus dem Trockenkasten herausgenommen wurde, so ergibt sich für die Dichte der freien Elektrizität zur Zeit z die Formel:

$$\eta = A\,\frac{e^{-az} - e^{-qz}}{q-a} \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$

Die maximale Dichte wird erreicht zur Zeit:

$$z_m = \frac{\log q - \log a}{q-a}$$

und hat den Wert:

$$\eta_m = A\left\{\frac{a^a}{q^q}\right\}^{\frac{1}{q-a}} \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

Rechnet man die Zeit von dem Momente an, in dem diese maximale Dichte erreicht wird, so ergibt sich für η die Formel:

$$\eta = \eta_m\,\frac{qe^{-az} - ae^{-qz}}{q-a} \quad \ldots\ldots\ldots 3)$$

Durch die Beobachtungen ist der Wert von η_m unmittelbar gegeben. Die Koeffizienten a und q können aus dem Verlaufe der Beobachtungen berechnet werden. Gleichung 2) gibt dann die in Gleichung 1) auftretende Konstante A.

Kann man die Leitfähigkeit des Turmalins und der umgebenden Luft vernachlässigen, d. h. ist $q = 0$, so ergibt sich aus Gleichung 1):

$$\eta = H(1 - e^{-az}) \quad \ldots\ldots\ldots 4)$$

Dabei ist die Zeit wieder von dem Momente der Herausnahme an gerechnet. H bedeutet das Maximum der Dichte, welches erreicht wird, wenn der Turmalin von der Temperatur des Trockenkastens auf die Temperatur der Umgebung sich abgekühlt hat, wenn also der Temperaturüberschuß ϑ gleich 0 geworden ist. Zwischen dieser maximalen Dichte H und der früher ein-

geführten Konstanten A findet die Beziehung statt:

$$H = \frac{A}{a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 5)$$

Man sieht also, daß H auch bei nicht verschwindendem q aus Abkühlungsbeobachtungen nach der Methode von Riecke berechnet werden kann.

Von Wichtigkeit ist es, daß die maximale Dichte H noch eine andere Bedeutung besitzt. In jedem Moleküle des Turmalins haben wir einen positiven und einen negativen elektrischen Pol angenommen. Die Verbindungslinie der beiden Pole ist die elektrische Achse des Moleküls. Sie ist, gerechnet vom negativen zum positiven Pol, parallel mit der vom analogen zum antilogen Ende gerichteten Hauptachse des Turmalins. Die Wirkung eines elektrischen Moleküls auf einen äußeren Punkt hängt nur von dem Produkte aus der Stärke der elektrischen Pole und aus der Poldistanz ab. Dieses Produkt bezeichnet man als das elektrische Moment des Moleküls. Im Inneren des Turmalins grenzen wir ein kleines zylindrisches Raumelement ab, dessen Längsachse der Hauptachse des Turmalins parallel sei, und welches von zwei senkrecht zur Achse stehenden Flächenelementen begrenzt wird. Die Länge des Elementes sei dl, der Querschnitt dq. Die von dem Elemente ausgeübte elektrische Wirkung hängt von der Summe der elektrischen Momente aller in ihm enthaltenen Moleküle ab. Dieses elektrische Gesamtmoment des Zylinders ist proportional der Zahl der in ihm enthaltenen Moleküle, d. h. proportional mit seinem Volumen. Wir setzen das elektrische Moment des kleinen Zylinders gleich $\varepsilon . dq . dl$; dann ist ε nichts anderes, als das elektrische Moment der Volumeinheit. Das elektrische Moment des kleinen Zylinders kann man sich nun dadurch erzeugt denken, daß man die dem antilogen Ende zugewandte Grenzfläche mit der elektrischen Menge $+\varepsilon dq$, die dem analogen Ende zugewandte mit der Elektrizitätsmenge $-\varepsilon dq$ belegt. ε ist somit zugleich die Dichte dieser Belegungen. Wenn man das Innere des Turmalins in lauter zylindrische Elemente von der angedeuteten Beschaffenheit zerlegt, so sieht man leicht, daß die Ladungen im Inneren sich wieder wechselseitig kompensieren, und es bleiben nur die äquivalenten Ladungen I an den beiden Enden des Turmalins übrig. Wird der Turmalin durch zwei zur Achse senkrechte Flächen begrenzt, so ist somit die elektrische Dichte der äquivalenten Belegungen gleich dem elektrischen Momente der Volumeinheit.

Bezeichnen wir die Temperatur der Luft mit t_0, so ist die Temperatur des Trockenkastens $t_1 = t_0 + \Theta$. Das elektrische Moment der Volumeinheit habe dabei den Wert ε_1. Freie Elektrizität ist zunächst nicht vorhanden, also ist die Dichte der kompensierenden Oberflächenladung A gleich der Dichte ε_1 der äquivalenten Ladung I. kühlt sich der Turmalin ab, auf die Temperatur t_0, so wachse die Dichte der äquivalenten Ladung. von ε_1 auf ε_0. Ist $q=0$, so ändert sich die Dichte der kompensierenden Ladung A nur infolge der seitlichen Kontraktion des Turmalins. Sehen wir von diesem Einfluß ab, so ergibt sich, daß die Oberflächendichte H im wesentlichen gleich ist der Differenz der Werte $\varepsilon_0 - \varepsilon_1$, welche das molekulare elektrische Moment der Volumeinheit bei den Temperaturen t_0 und $t_0 + \Theta$ besitzt. H ist also gleich der Zunahme, welche das molekulare Moment der Volumeinheit bei einer Abkühlung um Θ Grade erfährt. Dadurch ist die neue Bedeutung der Größe H gegeben. Nimmt man an, daß ε von der Temperatur in linearer Weise abhängt, so ergibt sich, daß H mit ε_0 und mit Θ proportional sein muß. Man erhält dann die Formel:

$$H = \gamma \Theta \varepsilon_0, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 6)$$

wo γ eine Konstante bezeichnet.

Die im vorhergehenden aufgeführten Sätze stehen mit den Beobachtungen in vollkommen befriedigender Uebereinstimmung. Zur Prüfung von Gleichung 1) und 3) wurde insbesondere ein schöner Kristall von Snarum benützt. Aus drei verschiedenen Beobachtungsreihen ergaben sich für die Koeffizienten h und q die folgenden Werte:

h	0,0196	0,0194	0,0204
q	0,1052	0,1040	0,1095

Die mit Hilfe dieser Werte berechneten Ladungen stimmen mit den beobachteten sehr wohl überein. Zur Prüfung der Gleichung 4) wurde die Beobachtungsmethode von Gaugain benützt. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die Selbstentladungen des Elektroskops genügend schnell aufeinander folgen, um den in der Zwischenzeit durch Leitung eintretenden Elektrizitätsverlust vernachlässigen zu können. Bei Turmalinen von hinreichender Isolation standen die Beobachtungen mit dem angeführten Exponentialgesetze in ausgezeichneter Uebereinstimmung. Abweichungen davon konnten in allen Fällen durch eine Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur erklärt werden.

Nach Gleichung 6) sollte die bei einer Abkühlung um Θ Grade entwickelte Dichte H proportional sein mit Θ. Dieses Gesetz wird nur näherungsweise erfüllt. In Wirklichkeit wird die Abhängigkeit der maximalen Dichte H von der Temperatur dar-

gestellt durch Ausdrücke, welche noch das Quadrat von Θ enthalten. Es wird das erläutert durch die folgenden Formeln, welche sich auf einige beispielsweise herausgegriffene Turmaline von Brasilien und von Elba beziehen. Sie geben das bei der Abkühlung um Θ gerade in der Volumeinheit erzeugte elektrische Moment, welches nach dem früheren identisch ist mit H.

Turmaline von Brasilien.

$$H_1=1{,}39\ \Theta+0{,}0022\ \Theta^2$$
$$H_3=1{,}33\ \Theta+0{,}0046\ \Theta^2$$
$$H_4=1{,}18\ \Theta+0{,}0051\ \Theta^2$$
$$H_5=0{,}70\ \Theta+0{,}0084\ \Theta^2$$
$$H_6=1{,}04\ \Theta+0{,}0056\ \Theta^2$$

Turmaline von Elba.

$$H=1{,}420\ \Theta-0{,}000256\ \Theta^2$$
$$H=1{,}181\ \Theta-0{,}000752\ \Theta^2$$

Auf die komplizierteren Erscheinungen einzugehen, welche bei stärker leitenden Turmalinen auftreten, würde uns zu weit führen.

5. Piëzoelektrische Erscheinungen. Aus den Betrachtungen der vorhergehenden Paragraphen ergibt sich die Möglichkeit, daß die pyroelektrischen Erscheinungen im wesentlichen von den Verschiebungen abhängen, welche die Moleküle des Kristalls bei Temperaturänderungen erleiden. Solche Verschiebungen können aber ebensogut durch äußere Drucke oder Spannungen erzeugt werden. Wenn die obige Vermutung richtig ist, so muß man also erwarten, daß den pyroelektrischen Erregungen andere Erregungen entsprechen, welche durch Druck oder Zug verursacht werden, piëzoelektrische Erregungen. In der Tat haben die Brüder Curie solche Erregungen an Turmalin und anderen hemimorph ausgebildeten Kristallen entdeckt. Wir wollen im folgenden auf die bei Turmalin beobachteten Erscheinungen etwas ausführlicher eingehen.

Um die piëzoelektrische Erregung bei Turmalin nachzuweisen, schneiden wir aus einem Kristall ein Prisma, dessen Längskanten der Hauptachse parallel sein mögen. Dieses stellen wir auf eine nach der Erde abgeleitete Metallplatte, und bedecken seine obere Fläche mit einer Metallscheibe M, von welcher ein Draht zu dem isolierten Quadrantenpaare eines Thomsonschen Elektrometers führt. Die Platte M ist mit einer Vorrichtung verbunden, mittels welcher man die obere Fläche des Prismas einem beliebigen Druck unterwerfen kann, natürlich ohne daß die Isolation von M und dem damit verbundenen Quadrantenpaare irgendwie gestört wird. Um den Versuch auszuführen, leiten wir die Platte M zuerst gleichfalls nach der Erde ab, so daß die Nadel des Elektrometers sicher in ihre Nullage sich einstellt. Wenn wir die Isolation wieder herstellen, und nun den Turmalin belasten, so erfolgt ein Ausschlag der Nadel, als Zeichen einer elektrischen Ladung der oberen Endfläche. Wir leiten nun, während die Belastung bleibt, die Platte M von neuem ab, und führen dadurch die Nadel des Elektrometers wieder in die Nullstellung zurück. Heben wir nach hergestellter Isolation die Belastung auf, so erfolgt ein Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite. Diese Beobachtung wurde von den Curies erweitert durch eine zweite wichtige Entdeckung. Wir schneiden aus einem Turmalin ein rechtwinkliges Prisma; seine Längskanten seien wieder parallel der Hauptachse des Turmalins. Die Endflächen stehen zu der Hauptachse senkrecht, das eine Paar der Seitenflächen sei parallel mit einer Fläche der dreiseitigen Säule. Der Mittelpunkt des Prismas sei 0; wir ziehen von ihm aus drei zueinander senkrechte Achsen; die erste OC parallel mit der Hauptachse des Turmalins, die zweite OB senkrecht zu den einer Seite der dreiseitigen Säule parallelen Flächen, die dritte OA steht dann senkrecht auf dem zweiten Paar der Seitenflächen des Prismas. Seine Kanten, welche den drei zueinander senkrechten Achsen parallel laufen, seien a, b, c; die Flächen des Prismas mögen dann bezeichnet werden durch ihre Inhalte bc, ca, ab. Wenn wir nun auf die Fläche bc einen Druck ausüben, so ergibt sich eine elektrische Ladung auf den Endflächen ab. Sie entspricht nach dem Früheren einem in der Volumeinheit erregten elektrischen Momente, dessen Achse parallel ist mit OC. Es ergibt sich aber außerdem noch eine Ladung auf den Flächen AC, welche der Seite der dreiseitigen Säule parallel sind; sie entspricht einem elektrischen Momente in der Richtung der Achse OB. Die genauere Untersuchung zeigt, daß bei Kompression in der Richtung der Hauptachse die Ladung der Endfläche dieselbe ist wie bei der Abkühlung, bei Dilatation dieselbe wie bei Erwärmung. Diese Uebereinstimmung macht es wahrscheinlich, daß die innere Polarisation des Turmalins der Hauptsache nach von den molekularen Verschiebungen abhängt, den Dilatationen und Kontraktionen, welche in seinem Inneren ebenso durch Temperaturänderungen, wie durch Zug oder Druck bewirkt werden können. Von diesem Standpunkte aus würden die pyroelektrischen Erscheinungen im wesentlichen nur einen speziellen Fall der allgemeineren piëzoelektrischen repräsentieren. Seine Richtigkeit kann nur an der Hand eines theoretischen Leitfadens geprüft werden, der die vermuteten Beziehungen der beiden Erscheinungsklassen in bestimmten Gesetzen zum Ausdruck bringt. Ein solcher Leitfaden wurde zuerst von

W. Voigt auf Grund der phänomenologischen Methode gegeben.

6. **Phänomenologische Theorie der piëzoelektrischen Erscheinungen.** Im Inneren des Kristalls ziehen wir von einem Punkte O aus drei zueinander senkrechte Achsen OX, OY, OZ. Die in dem Kristall vorhandene elektrische Erregung kann nun charakterisiert werden durch drei elektrische Momente, welche in der Volumeinheit erregt werden, und deren elektrische Achsen beziehungsweise parallel sind mit OX, OY, OZ. Wir bezeichnen sie mit p_1, p_2, p_3.

Wir haben nun diese elektrischen Momente mit den Parametern in Beziehung zu setzen, durch welche die im Inneren des Kristalls herrschenden Drucke oder die daselbst vorhandenen Deformationen bestimmt werden. Um diese Größen zu finden, grenzen wir im Inneren des Kristalls ein kleines rechtwinkliges Prisma ab, dessen Kanten dx, dy, dz den Koordinatenachsen parallel sind. Die von den angrenzenden Teilen des Kristalls auf die Flächen dieses Prismas ausgeübten Drucke stehen im allgemeinen nicht zu ihnen senkrecht. Wir können sie daher zerlegen in je drei zu den Koordinatenachsen parallele Komponenten. Auf die zur X-Achse senkrechte Fläche dy, dz wirke so die zur X-Achse parallele und zur Fläche normale Druckkomponente X_x, sowie die zu den beiden anderen Achsen parallelen tangentialen Druckkomponenten Y_x und Z_x. Auf die Fläche dz, dx wirke die Normalkomponente Y_y, die tangentialen Komponenten X_y und Z_y. Ebenso seien die Druckkomponenten für die Flächen dx.dy gleich Z_z, X_z, Z_z. Die Anzahl der Komponenten ist zunächst gleich 9; sie reduziert sich aber auf 6, da man zeigen kann, daß $Y_z=Z_y$, $Z_x=X_z$, $X_y=Y_x$ ist. Es bleiben also nur die 6 Parameter X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y.

Die Parameter der Deformationen ergeben sich aus der Betrachtung desselben Prismas dx, dy, dz. Infolge der Deformation ändern sich die Längen seiner Kanten. Die Verhältnisse, in welchen die Verlängerungen von dx, dy, dz zu den ursprünglichen Längen dx, dy, dz selber stehen, bezeichnet man als die Dilatationen x_x, y_y, z_z, nach den Richtungen der Koordinatenachsen. Außerdem aber ändern sich die Winkel des Prismas. Nach der Deformation sei der Winkel der Kanten dy, dz gleich $\pi/2-\varphi$, der von dz, dx gleich $\pi/2-\chi$, der von dx, dy gleich $\pi/2-\psi$. Die Winkel φ, χ, ψ stellen drei weitere Parameter der Deformation dar, welche im folgenden mit y_z, z_x, x_y bezeichnet werden. Hiernach wird auch die Deformation durch 6 Parameter charakterisiert; die Dilatationen x_x, y_y, z_z, die Winkeländerungen y_z, z_z, x_y.

Die 12 auf diese Weise eingeführten Parameter der Deformationen und der Drucke sind aber natürlich nicht voneinander unabhängig. Denn wir können die Drucke als Ursache der Deformationen oder auch umgekehrt die Deformationen als Ursache der Drucke auffassen. Wir bestimmen diese Zusammenhänge nach der Methode der Phänomenologie durch die beiden Gleichungssysteme:

$$\left.\begin{aligned} -x_x&=s_{11}X_x+s_{12}Y_y+s_{13}Z_z+s_{14}Y_z+s_{15}Z_x+s_{16}X_y.\\ -y_y&=s_{21}X_x+s_{22}Y_y+s_{23}Z_z+s_{24}Y_z+s_{25}Z_x+s_{16}X_y.\\ -y_z&=s_{41}X_x+s_{42}Y_y+s_{43}Z_z+s_{44}Y_z+s_{45}Z_x+s_{46}X_y.\end{aligned}\right\}\quad\ldots 7)$$

und umgekehrt durch Auflösung dieser Gleichungen nach den unbekannten X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y:

$$\left.\begin{aligned} -X_x&=c_{11}x_x+c_{12}y_y+c_{13}z_z+c_{14}y_z+c_{15}z_x-c_{16}x_y.\\ -Y_y&-c_{22}x_x+c_{22}Y_y+c_{23}z_z+c_{24}Y_z+c_{15}z_x+c_{26}x_y.\\ -Y_z&=c_{41}x_y+c_{42}Y_y+c_{43}z_z+c_{44}Y_z+c_{45}z_x+c_{46}x_y.\end{aligned}\right\}\quad\ldots 8)$$

In diesen Gleichungen bedeuten die c und die s konstante Koeffizienten, deren Wert durch die Natur des betreffenden Kristalls bedingt wird. Wir bezeichnen die Koeffizienten s als die Elastizitätsmoduln, die Koeffizienten c als die Elastizitätskonstanten. Aus dem Zusammenhange der beiden Gleichungssysteme ergibt sich, daß wir die Elastizitätskonstanten durch gewisse Determinantenverhältnisse der Elastizitätsmoduln ausdrücken können. Die Anzahl der Konstanten s oder c beläuft sich zunächst auf je 36. Durch eine Anwendung des Energieprinzips kann gezeigt werden, daß die Zahl der Koeffizienten in Wirklichkeit auf 21 sich reduziert. Es wird nämlich s_{ik} gleich s_{ki} und $c_{ik}=c_{ki}$. Weitere Reduktionen werden bedingt durch die Symmetrieverhältnisse der Kristalle.

Nach diesen Vorbereitungen kommen wir nun zu unserer eigentlichen Aufgabe, der Aufstellung eines Zusammenhanges zwischen den piëzoelektrischen Momenten und den sie erzeugenden Drucken oder Deformationen. Wir benützen auch hier die phänomenologische Methode, indem wir die in der Volumeinheit erregten elektrischen Momente gleich linearen Funktionen entweder der Parameter des Drucks oder der Parameter der Deformationen setzen. Wir erhalten also wieder ein doppeltes System von Gleichungen, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} -p_1&=d_{11}X_x+d_{12}Y_y+d_{13}Z_z+d_{14}Y_z+d_{15}Z_x+d_{16}X_y,\\ -p_2&=d_{21}X_x+d_{22}Y_y+d_{23}Z_z+d_{24}Y_y+d_{25}Z_x+d_{16}X_y,\\ -p_3&=d_{31}X_x+d_{32}Y_y+d_{33}Z_z+d_{34}Y_z+d_{35}Z_x+d_{36}X_y.\end{aligned}\right\}\quad\ldots 9)$$

Drücken wir hier die Druckkomponenten aus durch die Parameter der Deformationen, so ergibt sich das zweite System von Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= e_{11}x_x + e_{12}y_y + e_{13}z_z + e_{14}y_z + e_{15}z_x + e_{16}x_y, \\ p_2 &= e_{21}x_x + e_{11}y_y + e_{123}z_z + e_{24}y_z + e_{25}z_x + e_{26}x_y, \\ p_3 &= e_{31}x_x + e_{32}y_y + e_{33}z_z + e_{34}y_z + e_{35}z_x + e_{36}x_y. \end{aligned}\right\} \ldots 10)$$

Wir bezeichnen die konstanten Koeffizienten d als die piëzoelektrischen Moduln, die Koeffizienten e als die piëzoelektrischen Konstanten. Aus der Herleitung des zweiten Formelsystems ergibt sich, daß die piëzoelektrischen Konstanten sich zusammensetzen aus den piëzoelektrischen Moduln und aus den Elastizitätskonstanten des Kristalls. Die Anzahl der piëzoelektrischen Moduln und der piëzoelektrischen Konstanten beläuft sich zunächst auf je 18; die Anzahl reduziert sich bei Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse der Kristalls.

7. Piëzoelektrische Moduln des Turmalins. Wahre und falsche Pyroelektrizität. Es würde zu weit führen, wenn wir den Spezialisierungen nachgehen wollten, welche die vorhergehenden allgemeinen Ansätze bei den verschiedenen Symmetriegruppen der Kristallsysteme erfahren. Wir müssen uns begnügen mit der Betrachtung einiger Beispiele. Ein besonderes Interesse bietet zunächst der Turmalin.

Wir wählen die von dem analogen zum antilogen Ende gehende Hauptachse des Kristalls zur z-Achse des Koordinatensystems (Fig. 1). Diese Achse ist dann eine sogenannte dreizählige Symmetrieachse, d. h. der Kristall kommt mit sich selber zur Deckung, so oft man ihn um diese Achse um 120° dreht. Man wird dies am einfachsten einsehen, wenn man den Kristall durch eine reguläre dreiseitige Säule begrenzt, und die z-Achse durch den Mittelpunkt des Querschnittes hindurchführt. Der Kristall besitzt ferner drei Symmetrieebenen, welche durch die z-Achse hindurchgehen und gegeneinander unter Winkeln von 120° geneigt sind. Bei der regulären dreiseitigen Säule sind dies die Ebenen, welche die z-Achse mit einer der Säulenkanten verbinden. Wir legen die y-Achse des Koordinatensystems in eine der Symmetrieebenen. Vermöge der Symmetrieverhältnisse treten an Stelle der früheren allgemeinen Formeln die folgenden:

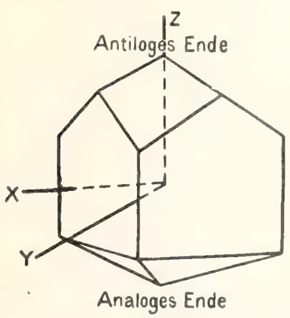


Fig. 1.

$$\begin{aligned} p_1 &= d_{15}Z_x - 2d_{22}X_y; \\ p_2 &= -d_{22}(X_x - Y_y) + d_{15}Y_z; \\ p_3 &= d_{31}(X_x + Y_y) + d_{33}Z_z, \end{aligned} \qquad 11)$$

welche noch 4 piëzoelektrische Moduln enthalten. Um diese zu bestimmen, schneidet man zuerst aus dem Turmalin ein rechtwinkliges Prisma, dessen Kanten mit den Achsen X, Y, Z parallel sind. Die zu den Achsen senkrechten Flächen haben beziehungsweise die Inhalte q_1, q_2, q_3. Ein Druck Z_z auf die Fläche q_3 erzeugt in der Volumeinheit das Moment:

$$p_3 = d_{33}Z_z.$$

Die gesamte Ladung der Grenzflächen ist somit:

$$q_3 p_3 = d_{33} \cdot q_3 \cdot Z_z.$$

$q_3 . Z_z$ ist aber nichts anderes, als die gesamte auf die Endflächen wirkende Druckkraft. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zeigt sich also, daß die gesamte elektrische Ladung der Endflächen nur von dem Gesamtdruck und nicht von Querschnitt und Länge des Prismas abhängt. Der Modul d_{33} ergibt sich, wenn man die Gesamtladung durch den Gesamtdruck dividiert.

In ähnlicher Weise dienen Beobachtungen der elektrischen Momente p_2 und p_3, welche durch Normaldrucke auf die Flächen q_2 und q_1 des Prismas erzeugt werden, zur Bestimmung der Moduln d_{22} und d_{31}. Der Modul d_{15} ergibt sich durch Beobachtungen an Prismen, deren eine Kante parallel der x-Achse gelegt ist, während die beiden anderen Kanten parallel der yz-Ebene liegen und gegen die z-Achse unter 45° nach der einen oder anderen Seite geneigt sind.

Wenn man den Druck in Dynen pro qcm und die elektrischen Ladungen in elektrostatischen Einheiten mißt, so ergeben sich die folgenden Werte der piëzoelektrischen Moduln:

$$d_{22} = -0{,}69 \times 10^{-8}, \quad d_{15} = 11{,}04 \times 10^{-8},$$
$$d_{31} = 0{,}74 \times 10^{-8}, \quad d_{33} = 5{,}78 \times 10^{-8}.$$

Die piëzoelektrischen Konstanten bestimmen sich aus den piëzoelektrischen Moduln mit Hilfe der Formeln:

$$\begin{aligned} e_{22} &= d_{22}(c_{11} - c_{12}) - d_{15}c_{14}, \\ e_{15} &= d_{15}c_{44} - 2d_{22}c_{14}, \\ e_{31} &= d_{31}(c_{11} + c_{12}) + d_{33}c_{31}, \\ e_{33} &= 2d_{31}c_{31} + d_{33}c_{33}. \end{aligned}$$

Hier sind die c die Elastizitätskonstanten des Turmalins; in absolutem Maße, d. h. wenn der Druck in Dynen pro qcm gerechnet wird, haben diese Konstanten die Werte:

$$c_{11}=270\times10^{10},\ c_{33}=161\times10^{10},$$
$$c_{44}=67\times10^{10},\ c_{12}=69\times10^{10},$$
$$c_{13}=8{,}8\times10^{10},\ c_{14}=-7{,}8\times10^{10}.$$

Hieraus ergeben sich die Werte der piezoelektrischen Konstanten:

$$e_{22}=-0{,}53\times10^{4},\ e_{15}=+7{,}40\times10^{4},$$
$$e_{31}=+3{,}09\times10^{4},\ e_{33}=+9{,}60\times10^{4}.$$

Die so gewonnene Kenntnis kann nun benützt werden, um die sogenannte falsche Pyroelektrizität des Turmalins zu bestimmen, d. h. diejenige elektrische Erregung, welche nur durch die mit der Abkühlung verbundenen Kontraktionen erzeugt wird. Verstehen wir unter Θ ebenso wie früher die Temperaturdifferenz zwischen Trockenkasten und umgebender Luft, so ergibt sich für das elektrische Moment, das in der Volumeinheit in der Richtung der Z-Achse bei der Abkühlung erzeugt wird, der Wert:

$$p_3=(2e_{31}a_2+e_{33}a_3)\Theta.$$

Hier bezeichnen a_3 und a_2 die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Turmalins in der Richtung der Hauptachse und senkrecht dazu; ihre Werte sind:

$$a_3=(7{,}810+0{,}0215\,t)\,10^{-6},$$
$$a_2=(3{,}081+0{,}01235\,t)\,10^{-6}.$$

Setzen wir diese Werte und ebenso die Werte der piëzoelektrischen Konstanten in die Formel für p_3 ein, so wird:

$$p_3=0{,}991\ \Theta+0{,}0014\ \Theta^2.$$

Dabei ist für t das arithmetische Mittel aus der Temperatur des Trockenkastens und der Temperatur der Luft gesetzt; die letztere ist zu 18° angenommen.

Nimmt man auf der anderen Seite aus den für die brasilianischen Turmaline früher angegebenen Formeln das Mittel, so ergibt sich für das gesamte bei der Abkühlung um Θ^0 in der Richtung der Hauptachse erzeugte elektrische Moment der Volumeinheit der Wert:

$$H=1{,}13\ \Theta+0{,}0052\ \Theta^2.$$

Es folgt hieraus, daß das Moment H größer ist als das Moment p_3, welches die falsche Pyroelektrizität darstellt. Die Differenz $H-p_3$ entspricht dem Anteil des Gesamtmomentes, dessen Ursache in dem direkten Einfluß der Temperatur auf die molekularen elektrischen Momente zu suchen ist. Er repräsentiert also die wahre Pyroelektrizität. Der Koeffizient des quadratischen Gliedes in dem Ausdrucke für H ist zwar von derselben Ordnung, wie der in p_3, aber doch erheblich größer. Das kann von dem Einfluß der wahren Pyroelektrizität herrühren, kann aber andererseits auch durch die ganz unbekannte Abhängigkeit der Elastizitätskonstanten c von der Temperatur bedingt sein. Die beiden im vorhergehenden benützten Ausdrücke beziehen sich auf verschiedene Turmaline. Der aus ihnen gezogene Schluß wird aber bestätigt durch eine direkte Vergleichung der piëzoelektrischen und pyroelektrischen Erregung bei Turmalinprismen, welche aus demselben Kristall geschnitten waren. Nach den hiermit von Voigt angestellten Beobachtungen beträgt die wahre Pyroelektrizität 18% der gesamten Erregung.

8. Piëzoelektrizität des Quarzes. Wir haben die pyro- und piëzoelektrischen Erscheinungen bisher studiert an dem Turmalin, den wir als ein klassisches Beispiel für eine ganze Reihe elektrisch erregbarer Kristalle betrachten können. Seine Kristallform ist wesentlich ausgezeichnet durch die Existenz polarer Achsen, an deren Enden er verschiedene Ausbildung, verschiedene physikalische Eigenschaften, entgegengesetzte elektrische Ladungen zeigt. Nun ergibt sich, daß alle Kristalle, welche eine solche hemimorphe Ausbildung besitzen, der piezo- und pyroelektrischen Erregung fähig sind. Dabei ist aber der Charakter der Erregung ein wesentlich verschiedener je nach den Symmetrieverhältnissen der Kristalle. Allseitig gleicher Druck oder gleichmäßige Aenderung der Temperatur erzeugen elektrische Momente nur bei Kristallen mit einer einzelstehenden polaren Hauptachse. Kristalle ohne eine solche zeigen elektrische Erregung nur bei einseitigem Druck oder bei ungleichförmiger Verteilung der Temperatur. Ein Beispiel für die letztere Klasse von Kristallen bietet der gleichfalls dem hexagonalen Systeme angehörende Quarz. Er besitzt in einer zu der Hauptachse senkrechten Ebene drei unter 120° gegeneinander geneigte polare Achsen A_1, A_2, A_3. Sie gehen durch je zwei gegenüberliegende Kanten der regulären sechsseitigen Säule, die bei den meisten Kristallen in sehr deutlicher Weise hervortritt, senkrecht hindurch. Die Achsen sind sogenannte zweizählige Symmetrieachsen, d. h. der Kristall kommt mit sich selbst zur Deckung, wenn man ihn um eine der Achsen A um 180° herumdreht. Man überzeugt sich hiervon durch die Betrachtung von Figur 2, wenn man die Mitten zweier gegenüberliegender Säulenkanten durch eine Achse A verbindet und nun um diese dreht.

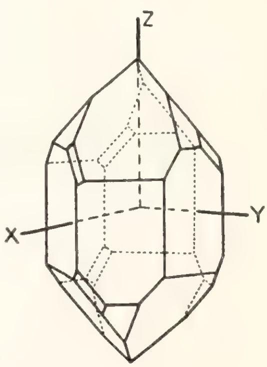


Fig. 2.

Wir wenden uns nun zu den für die

piëzoelektrische Erregung des Quarzes geltenden Formeln. Einen Punkt 0 im Inneren des Kristalls machen wir zum Anfangspunkt des Koordinatensystems. Die Z-Achse falle in die Richtung der Hauptachse der sechsseitigen Säule. Die X-Achse falle zusammen mit einer der zweizähligen Symmetrieachsen A. Im Falle einer regulären sechsseitigen Säule geht also die X-Achse durch zwei gegenüberliegende Kanten senkrecht hindurch, während die Y-Achse auf einer Säulenfläche senkrecht steht. Aus den Symmetrieverhältnissen des Kristalls ergeben sich die folgenden Formeln für die in der Richtung der Koordinatenachsen erregten Momente der Volumeinheit:

$$-p_1=d_{11}(X_x-Y_y)+d_{14}Y_z,$$
$$-p_2=-d_{14}Z_x+2d_{11}X_y,\quad -p_3=0.$$

Daraus ergibt sich, daß Normaldrucke in der Richtung der X- oder Y-Achse ein elektrisches Moment nur in der Richtung der X-Achse erzeugen, ein Ergebnis der Theorie, das mit der Beobachtung vollkommen übereinstimmt. Die Werte der piëzoelektrischen Moduln des Quarzes, wie sie sich aus den Beobachtungen ergeben, sind:

$$d_{11}=-6{,}45\times10^{-8},\quad d_{14}=+1{,}45\times10^{-8}.$$

Die Werte der piëzoelektrischen Konstanten sind in derselben Weise zu berechnen, wie beim Turmalin. Wir erhalten die Werte:

$$e_{11}=-4{,}77\times10^{4},\quad e_{14}=-1{,}23\times10^{4}.$$

Die ihnen entsprechenden Formeln für die elektrische Erregung, welche bei Deformationen des Kristalls erzeugt werden, lauten:

$$p_1=e_{11}(x_x-y_y)+e_{14}\times y_z,$$
$$p_2=-e_{14}z_x-e_{11}x_y,\quad p_3=0.$$

Für $y_z=z_x=x_y=0$ und $x_x=y_y$, sind also sämtliche Momente gleich Null. Die gemachte Annahme entspricht dem Falle der gleichförmigen Temperaturänderung oder der allseitig gleichen Kompression. Die Theorie steht also auch hier in vollkommener Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Formeln, durch welche die elektrischen Momente in ihrer Abhängigkeit von den Deformationen dargestellt werden, bilden auch die Grundlage für eine Theorie der pyroelektrischen Erregung des Quarzes bei ungleichförmiger Erwärmung. Mit Bezug hierauf möge nur eine Tatsache der experimentellen Forschung erwähnt werden. Erwärmt man eine Quarzplatte, welche aus dem Kristalle senkrecht zur Hauptachse geschnitten ist, von der Mitte aus, so teilt sie sich in sechs abwechselnd positive und negative Felder. Sie werden voneinander geschieden durch die drei auf den Seiten der sechsseitigen Säule senkrecht stehenden Durchmesser der Platte.

9. Reziproke Erscheinungen. Aus gewissen allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik folgt, daß den im vorhergehenden untersuchten pyroelektrischen und piëzoelektrischen Erscheinungen gewisse andere Erscheinungen in reziproker Weise gegenüberstehen müssen. Wenn sich ein Turmalin abkühlt, so wird er am antilogen Ende positiv, am analogen Ende negativ elektrisch; die Achsen der neu entstehenden molekularen Momente sind vom analogen Ende zum antilogen gerichtet. Bringt man den Turmalin in ein elektrisches Feld, dessen Kraftlinien vom analogen Ende zum antilogen laufen, so wird er sich erwärmen. Die Temperaturzunahme ist proportional mit der Feldstärke und mit der absoluten Temperatur; sie ist umgekehrt proportional der auf die Volumeinheit bezogenen spezifischen Wärme des Turmalins, endlich proportional mit der sogenannten pyroelektrischen Konstanten, d. h. proportional mit dem Verhältnis, zwischen dem durch eine Temperaturerhöhung in der Volumeinheit erzeugten Momente und zwischen der Temperaturerhöhung selber.

Wenn man auf eine Turmalinplatte, welche senkrecht zur Hauptachse geschnitten ist, einen Druck Z_z in der Richtung der Hauptachse ausübt, so entsteht auf der dem antilogen Ende entsprechenden Fläche eine positive elektrische Ladung von der Dichte $d_{33}Z_z$. Belegt man die beiden Flächen der Platte mit Stanniol, und lädt man die dem antilogen Ende zugewandte Fläche positiv, während die gegenüberliegende zur Erde abgeleitet ist, so dehnt sich die Platte in der Richtung der Z-Achse aus. Die Dilatation z_z ist gleich dem Produkte aus dem Modul d_{33} und aus der im Inneren des Kristalls herrschenden elektrischen Feldstärke. Analoge Erscheinungen bilden auch bei Quarz das Gegenstück zu den durch Drucke in den Richtungen der Achsen A und B erzeugten piëzoelektrischen Erregungen.

Diese aus thermodynamischen Prinzipien abgeleiteten Sätze sind durch die Erfahrung durchaus bestätigt worden.

10. Zur molekularen Theorie der Piëzo- und Pyroelektrizität. Die Beobachtungen an Turmalin haben uns zu der Anschauung geführt, daß die Moleküle des Turmalins eine permanente elektrische Polarisation in der Richtung der Hauptachse besitzen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Moleküle aller Kristalle von elektrischen Polsystemen umgeben seien, welche ihren besonderen Symmetrieverhältnissen entsprechen. Bei hemimorph ausgebildeten Kristallen werden diese Polsysteme so anzuordnen sein, daß jedem positiven Pole ein negativer von gleicher Stärke entspricht, welcher ihm mit

Bezug auf den Mittelpunkt des Moleküls diametral gegenüberliegt. Permanente elektrische Momente sind dann nur möglich bei Kristallen mit einer ausgezeichneten Hauptachse. Die Vorstellung setzt ein vollkommen symmetrisches Verhalten der positiven und der negativen Elektrizität voraus. Sie tritt damit in Widerspruch mit den Tatsachen, aus welchen man auf eine wesentliche Verschiedenheit der positiven und der negativen Elektrizität schließen muß. Unsere Annahme besitzt daher nur den Charakter einer Hilfsvorstellung, welche sich für den vorliegenden Zweck durch ihre größere Einfachheit empfiehlt.

Es ist nun die Frage zu beantworten, wie bei einem Kristall, der durch eine regelmäßige Anordnung solcher Polsysteme gebildet wird, elektrische Momente infolge von Deformationen entstehen können. Man könnte vielleicht annehmen, daß das Gerüste, von welchem die elektrischen Pole getragen werden, auf rein mechanischem Wege deformiert werde, und daß dadurch die Polsysteme so verändert werden, daß sie ein elektrisches Moment annehmen, auch wenn sie von Hause aus ein solches nicht besitzen. Auf der anderen Seite sind wir aber gewöhnt, als Ursache elektrischer Momente elektrische Kräfte zu betrachten. Es scheint daher natürlicher, anzunehmen, daß die Verschiebung der Pole, welche wir als Ursache der entstehenden elektrischen Momente betrachten, durch elektrische Kräfte erzeugt werden. Solche Kräfte sind aber im Inneren des Kristalls notwendig vorhanden, da jedes Molekül ein Sitz elektrischer Ladungen, also auch ein Ausgangspunkt elektrischer Kräfte ist. Im natürlichen Zustande des Kristalls müssen die Polsysteme in stabilem Gleichgewichte sich befinden. Die auf sie wirkenden elektrischen Kräfte müssen durch anderweitige Molekularwirkungen kompensiert werden. Wenn aber der Kristall deformiert wird, so werden die von den Molekülen ausgehenden elektrischen Kräfte geändert. Die so entstehenden elektrischen Zusatzkräfte wirken in entgegengesetzter Richtung auf die positiven und die negativen Pole. Sie erteilen den Polsystemen elektrische Momente, oder ändern die bei Kristallen mit ausgezeichneter Hauptachse schon vorhandenen permanenten Momente. Mit Bezug auf den letzteren Fall ergibt sich aus den früheren Betrachtungen, daß nur die neu erregten Momente zur Beobachtung gelangen, da die permanenten Momente selbst durch elektrische Oberflächenschichten kompensiert werden. In allen Fällen wird die Annahme erlaubt sein, daß das erregte, nach außen wirksame Moment der erregenden Kraft proportional sei. Durch diese Annahme wird die Möglichkeit gewonnen, eine molekulare Theorie der piëzoelektrischen Erscheinungen zu entwickeln. Es ist in erster Linie nötig, die mit den Molekülen verbundenen Polsysteme so zu bestimmen, daß sie den Symmetrieverhältnissen des Kristalls genügen. Man hat ferner die von diesen Polsystemen ausgeübten Potentiale zu berechnen und mit ihrer Hilfe die erwähnten Zusatzkräfte, welche durch Verschiebung und Drehung der Moleküle erzeugt werden. Proportional mit ihnen sind dann die elektrischen Momente, welche in der Volumeinheit durch die Deformation erzeugt werden. In der Tat führt die Verfolgung dieses Weges zu Formeln, welche mit den Ansätzen der phänomenologischen Theorie vollkommen übereinstimmen. Die piezoelektrischen Konstanten werden dargestellt durch gewisse Summen, welche über sämtliche Moleküle des Kristalls zu erstrecken sind, und welche von den Ladungen der Pole, von ihrer räumlichen Anordnung sowie von den Molekularabständen abhängen

Die Anordnung der Polsysteme möge noch erläutert werden an den Beispielen des Turmalins und des Quarzes. Die Aufgabe, Polsysteme zu bestimmen, welche den Symmetrieeigenschaften eines Kristalls entsprechen, ist keine eindeutige. Die im folgenden beschriebenen Polsysteme haben daher nur die Bedeutung möglicher und einfacher Lösungen der genannten Aufgabe.

Den Molekülen des Turmalins haben wir bei den früheren Betrachtungen ein System zweier Pole zugeordnet, dessen Achse der Hauptachse des Turmalins parallel war. Der positive Pol war dem antilogen, der negative dem analogen Ende zugekehrt. Eine solche Orientierung ist notwendig, damit die Formeln der Molekulartheorie mit den Ergebnissen der Beobachtung übereinstimmen. Sie folgt auch aus Beobachtungen über die Ladungen, welche beim Zerbrechen einer Turmalinsäule an den Bruchflächen auftreten. Die Annahme eines einzigen Zweipolsystemes genügt aber nicht der Bedingung, daß die Hauptachse des Kristalls eine dreizählige Symmetrieachse ist. Dieser entsprechen wir durch die Hinzunahme von drei weiteren Zweipolsystemen; ihre Achsen stehen zu der Hauptachse senkrecht und liegen in den Symmetrieebenen des Kristalls, welche durch die Hauptachse und durch die Kanten der gleichseitig dreiseitigen Säule hindurchgehen. Die so noch hinzukommenden Pole liegen in den Ecken eines regulären Sechsecks, dessen Fläche zur Hauptachse senkrecht steht. Die Ecken sind abwechselnd mit positiven und negativen Polen besetzt.

Als ein bemerkenswertes Resultat der molekularen Theorie in ihrer Anwendung auf

den Turmalin möge noch folgendes hervorgehoben werden. Das permanente elektrische Moment, welches der Turmalin in der Richtung seiner Hauptachse besitzt, ist, bezogen auf die Einheit des Volumens, gleich $0,80.15^5$ elektrostatischen Einheiten ($cm^{-1/2}g^{1/2}sec^{-1}$). Das Moment eines einzelnen Moleküls wird gleich $0,69.10^{-16}cm^{5/2}g^{1/2}sec^{-1}$. Für den Durchmesser des Turmalinmoleküls ergibt sich aus Molekulargewicht (1600), spezifischen Gewicht (3,11), und mittlerer diëlektrischer Konstanten (6,1) $\mathfrak{d}=0,80.10^{-7}$cm. Setzen wir die Poldistanz gleich $\mathfrak{d}$, so wird die Polstärke des auf der Hauptachse angenommenen Polpaares $e=8,62.10^{-10}$. Diese Ladung ist nahe gleich dem doppelten des elektrischen Elementarquantums, also von derselben Größenordnung, wie bei den Molekülen eines Elektrolyten.

Den Symmetrieeigenschaften des Quarzes entspricht man in erster Linie durch je drei positive und negative Pole, in den Ecken eines regulären Sechseckes, dessen Ebene wie beim Turmalin zur Hauptachse des Kristalles senkrecht steht. Dazu kommen aber noch zwölf weitere Zweipolsysteme. Ihre Achsen bilden mit der durch den Mittelpunkt des Sechsecks gelegten Hauptachse gleiche Winkel. Die Pole selbst liegen mit abwechselndem Vorzeichen in den Ecken zweier regulärer Zwölfecke. Ihre Ebenen liegen senkrecht zur Hauptachse, ihre Mittelpunkte in gleichen Abständen senkrecht über und unter dem Mittelpunkt des regulären Sechsecks.

Die Vorstellung von einer elektrischen Polarität der Moleküle, auf welche die Betrachtung der elektrischen Erscheinungen der Kristalle geführt hat, dürfte eine über den Kreis der Elektrizitätslehre hinausgreifende Bedeutung besitzen. Zu der Annahme polarer, d. h. von der Richtung gewisser Achsen der Moleküle abhängender Wirkungen führen auch die Untersuchungen der Elastizitätstheorie. Der Vorgang der Kristallisation scheint ohne sie völlig unverständlich, und man darf daher hoffen, daß die im vorhergehenden entwickelten Vorstellungen einen Leitfaden bilden werden für Untersuchungen, die sich auf die allgemeinen Kohäsionsverhältnisse der Kristalle und die Gesetze ihrer Bildung beziehen. Für den Zusammenhang der elastischen und der piëzoelektrischen Eigenschaften insbesondere spricht noch der zuerst von Riecke hervorgehobene Umstand, daß diejenigen Relationen, welche aus der Annahme einer gleichförmigen Ausbreitung der Molekularkräfte resultieren, umso weniger erfüllt zu sein scheinen, je stärker die piëzoelektrischen Eigenschaften eines Kristalls ausgeprägt sind, je mehr also der polare Charakter der Molekularkräfte hervortritt.

Schließlich sei noch aufmerksam gemacht auf eine gewisse Analogie, welche zwischen dem permanenten elektrischen Momente des Turmalins und zwischen dem magnetischen Momente ferromagnetischer Körper besteht. Für die piëzoelektrischen Konstanten liefert die molekulare Theorie das richtige Vorzeichen nur, wenn man annimmt, daß die elektrischen Achsen der Moleküle parallel sind mit der Richtung vom analogen zum antilogen Ende. Nun stimmt aber die wahre Pyroelektrizität dem Sinne nach überein mit der Piëzoelektrizität. Wird ein Turmalin in der Richtung der Hauptachse komprimiert, so wird er am antilogen Ende positiv elektrisch; dasselbe ist der Fall bei Abkühlung. Folglich muß das permanente elektrische Moment der Moleküle zunehmen mit abnehmender Temperatur. Das entspricht dem Verhalten des Ferromagnetismus, dessen Stärke gleichfalls zunimmt bei abnehmender Temperatur.

Literatur. **Gaugain,** *Ann. de Chim. et de Phys. (3) 57, p. 5, 1859.* — **William Thomson** *(Lord Kelvin), in Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, V. 1, p. 57.* — **I.** *und* **P. Curie,** *Développement par compression de l'électricité polaire dans le cristaux hémièdres. C. R. 1880, T. 91, p. 224.* — **Riecke,** *Pyroelektricität des Turmalins. Ann. d. Phys. u. Chem. 1886, Bd. 28, S. 43.* — **Derselbe,** *Zwei Fundamentalversuche zur Lehre von der Pyroelektrizität. Ebenda 1887, Bd. 31, S. 889.* — **Derselbe,** *Ueber die Pyroelektrizität des Turmalins. Ebenda 1890, Bd. 40, S. 264.* — **Derselbe,** *Ueber eine mit den elektrischen Eigenschaften des Turmalins zusammenhängende Fläche. Ebenda 1893, Bd. 49, S. 421.* — **Derselbe,** *Ueber Wechselwirkung und Gleichgewicht trigonaler Polsysteme, ein Beitrag zur Theorie der Kristallstruktur. Ebenda 1900, Bd. 3, S. 545.* — **Derselbe,** *Molekulartheorie der piëzoelektrischen und der pyroelektrischen Erscheinungen. Abh. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1892, Bd. 38. Ann. d. Phys. 1893, Bd. 49, S. 459.* — **Voigt,** *Allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelektrischen Erscheinungen an Kristallen. Abh. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1890, Bd. 36.* — **Riecke und Voigt,** *Piëzoelektrische Konstanten des Quarzes und des Turmalins. Ann. d. Phys. 1892, Bd. 45, S. 523.* — **Voigt,** *Ann. d. Phys. 1897, Bd. 60, S. 368. Versuch zur Bestimmung des wahren spezifischen Momentes eines Turmalins.* — **Derselbe,** *Läßt sich die Pyroelektrizität der Kristalle vollständig auf piëzoelektrische Wirkungen zurückführen? Ebenda 1898, Bd. 66, S. 1030.* — **Derselbe,** *Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig und Berlin 1910.* — **Bidlingmaier,** *Die Fläche des piëzoelektrischen Gesamtmomentes. Göttinger Dissertation 1900.* — **Straubel,** *Versuche über den elektrokalorischen Effekt beim Turmalin. Götting. Nachr. 1902, S. 161.* — **Lange,** *Experimentelle Untersuchungen über den elektrokalorischen Effekt beim brasilianischen Turmalin. Dissert., Jena 1905.* — **Pockels,** *Götting. Abhandl. 1893, S. 69.* — **Tamaru,**

Bestimmung der piëzoelektrischen Konstanten von kristallisierter Weinsäure. Phys. Zeitschr. 1905, Bd. 6, S. 379. — **Holmann**, *piëzoelektrische Erregung von Rohrzucker. Ann d. Phys. 1909, Bd. 29, S. 160.* — **Riecke**, *Zur molekularen Theorie der Piëzoelektrizität des Turmalins. Göttinger Nachrichten 1912, Sitzung vom 3. Febr.*

E. Riecke.

Differentiation

bezeichnet den Vorgang der Teilung eines vulkanischen Magmas durch Abscheidung gewisser Bestandteile und die dadurch herbeigeführte chemische und mineralogische Aenderung desselben (vgl. den Artikel „Mineral- und Gesteinsbildung aus dem Schmelzfluß.“)

Dimorphismus

in der Mineralogie siehe den Artikel „Polymorphismus“.

Dimorphismus.

1. Begriff des Dimorphismus. 2. Sexueller Dimorphismus. 3. Generationsdimorphismus und Heterogonie. 4. Funktioneller Dimorphismus. 5. Saisondimorphismus.

1. Begriff des Dimorphismus. Das Wort Dimorphismus bedeutet Zweigestaltigkeit. Ganz allgemein ist daher unter Dimorphismus die Erscheinung zu verstehen, daß bei pflanzlichen oder tierischen Organismen irgendein Organ oder ein Organkomplex in zweierlei Gestalt auftritt. In dieser weitesten Bedeutung wird der Ausdruck in der Botanik verwendet. Es kommt vor, daß auf demselben Individuum zu verschiedenen Zeiten zweierlei Blüten entwickelt werden; das geschieht z. B. bei Viola-, Streptocarpus-, Oxalis- und Lauriumarten; auch die Bildung fertiler und steriler Blüten, wie sie bei manchen Kompositen (Centaurea Cyanus) und in anderer Weise bei Trifolium subterraneum gebildet werden (vgl. hierzu den Artikel „Blüte“ S. 6f), gehört hierher. Ein weiteres Beispiel für Dimorphismus bietet die als Heterostylie bezeichnete Erscheinung. Diese Einrichtung, durch die bei den mit ihr ausgestatteten Pflanzen Selbstbefruchtung ausgeschlossen wird, besteht darin, daß die Narben und Staubbeutel auf verschiedenen Individuen in verschiedener Höhe entwickelt werden. Bei den Primeln z. B. besitzen die einen Pflanzen Blüten mit kurzen Griffeln und langen Staubblättern, die anderen solche mit langen Griffeln und kurzen Staubblättern. Da die Bestäubung durch Insekten ausgeführt wird, die beim Besuch der Blüten die gleich hohen Organe mit den gleichen Körperstellen berühren, so wird auf diese Weise Fremdbestäubung gewährleistet. Solche dimorphe Heterostylie (Heterodystilie) findet sich auch bei anderen Pflanzen, so bei Pulmonaria, Hottonia, Forsythia, Linum usw. (vgl. den Artikel „Bestäubung“ S. 1005). Mit ihr ist aber die allgemeinste Form von Dimorphismus insofern schon verlassen, als sich hier die Zweigestaltigkeit auf verschiedene Individuen verteilt. Das ist nun fast überall der Fall, wo der Ausdruck Dimorphismus im engeren Sinne Anwendung findet. Er bedeutet dann, daß innerhalb derselben Pflanzen- oder Tierart zwei Formen vorkommen, die in bestimmten Merkmalen konstant voneinander unterschieden sind.

2. Sexueller Dimorphismus. Am weitesten ist die Form des Dimorphismus verbreitet, die sich in der primären Gegensätzlichkeit von männlichem und weiblichem Geschlecht dokumentiert. Bei den einfachsten Organismen bereits, den einzelligen Protisten, sind in vielen Fällen zwei deutlich unterschiedene Formen nachweisbar, die als männlich und weiblich angesprochen werden. Sie unterscheiden sich voneinander hinsichtlich ihrer Form, ihrer Größe und ihrer Beweglichkeit und zwar in zunehmender Ausgesprochenheit. So kommen z. B. bei den im Darm der Eidechse schmarotzenden Flagellaten Bodo lacertae zwei Formen vor, von denen die eine nur ein wenig kleiner ist als die andere. Erheblicher ist der Größenunterschied schon bei Chlorogonium euchlorum. Tritt zu dem Unterschied in der Größe noch ein solcher der Gestalt und damit verbunden der Beweglichkeit, so haben wir den Fall typischer Mikro- und Makrogameten vor uns. Bei dem in der Leber des Kaninchens parasitierenden Coccidium Schubergi z. B. entstehen unter gewissen Bedingungen einerseits kleine schmale Individuen, die sich mit Hilfe von Geißeln fortbewegen (Mikrogameten), andererseits große, fast kugelig gestaltete Formen, die nicht mit der Fähigkeit begabt sind, sich fortzubewegen (Makrogameten). Analog liegen die Verhältnisse bei den koloniebildenden Flagellaten wie Pandorina morum, Eudorina elegans, Volvox globator usw. Dieser primäre sexuelle Dimorphismus[1]) steht stets im Dienste jenes vitalen Geschehens, das als Befruchtung bezeichnet wird (vgl. den Artikel „Befruchtung“) und läßt sich als eine Anpassungser-

[1]) Die Gegensätzlichkeit von „männlich“ und „weiblich“, also die Bisexualität selbst liegt natürlich tiefer als die aus ihr resultierende Zweigestaltigkeit der Geschlechtsindividuen. Sie kann auch vorhanden sein, ohne daß sie irgendwie morphologisch hervortritt.

scheinung aus dem Prinzip der Arbeitsteilung auffassen. Die Befruchtung nämlich, die als ein für den Bestand organischer Wesen notwendiger Vorgang gelten muß, besteht darin, daß sich zwei Zellindividuen miteinander vereinigen. Da sich nun mit diesem Vorgang vielfach der der Fortpflanzung verbunden hat, so sind damit die Bedingungen gegeben, unter denen die Differenzierung in die zwei beschriebenen Formen von Individuen verständlich wird. Damit sie sich vereinigen können, muß Möglichkeit der Bewegung vorliegen; diese wird auf die eine der beiden Zellarten, nämlich die Mikrogameten, beschränkt, damit die andere, der Makrogamet, die zur Vermehrung notwendige Ansammlung von Bildungsmaterial vornehmen könne.

Ein primärer sexueller Dimorphismus, wie er eben beschrieben wurde, ist auch unter den vielzelligen Formen des Pflanzen- und Tierreichs verbreitet. Unter den Pflanzen sind es die ein- und zweihäusigen (monöcischen und diöcischen), bei denen männliche und weibliche Generationsorgane voneinandergetrennt auf verschiedene Blüten verteilt werden, die entweder auf demselben Individuum (Monöcie) oder auf zwei verschiedenen (Diöcie) ihren Stand haben; im Gegensatz dazu sind Pollen und Samenanlage in der zwitterigen Blüte vereinigt. Den Verhältnissen, wie sie bei den zweihäusigen Pflanzen vorliegen, entspricht es, wenn bei fast allen vielzelligen Tieren die beiden Arten von Geschlechtszellen auf verschiedene Individuen verteilt sind. Die Männchen sind die Träger der Samenzellen (Spermatozoen oder Spermien), die Weibchen die der Eizellen (Ovum oder Ovulum); die beiden Organe, in denen diese Keimzellen enthalten sind, heißen Hoden (Testes) und Eierstock (Ovarium). Danach dokumentiert sich der primäre sexuelle Dimorphismus bei den vielzelligen Tieren (Metazoen) dadurch, daß von den zu einer Art gehörenden Individuen die einen Hoden, die anderen aber Eierstöcke besitzen. Die Entstehung dieses Dimorphismus läßt sich in derselben Weise begreifen, die eben schon angedeutet wurde; sie stellt eine Anpassung dar, die sich aus dem Prinzip der Arbeitsteilung herleiten läßt.

Ueber den primären sexuellen Dimorphismus hinaus weichen nun aber Männchen und Weibchen vielfach noch durch andere Merkmale voneinander ab, die als sekundäre Geschlechtscharaktere bezeichnet werden. Am allgemeinsten sind sie bei den höheren Tieren verbreitet; in den Tierklassen der Protozoen, der Cölenteraten, der Echinodermen und Mollusken sind sie überhaupt nicht anzutreffen, bei den Würmern nur unter besonderen Bedingungen, häufiger schon bei den Arthropoden, während die Wirbeltiere die zahlreichsten und charakteristischsten Beispiele eines auf sekundären Geschlechtsmerkmalen beruhenden Dimorphismus bieten. Was nun diese Merkmale selbst angeht, so können sie sehr mannigfacher Art sein. Im einfachsten Fall stehen sie mit der Ausübung der geschlechtlichen Funktion in unmittelbarem Zusammenhang. Bei manchen Crustaceen z. B. ist die rechte vordere Antenne des Männchens im Vergleich zur linken, die mit den Antennen des Weibchens übereinstimmt, erheblich modifiziert. Sie bildet ein Greiforgan und dient im Verein mit einem zu einer Schere umgewandelten Hinterbein derselben Seite dazu, das Weibchen bei der Begattung festzuhalten. Bekannt ist es auch, daß bei vielen Dekapoden die Männchen mit weit größeren Scheren ausgestattet sind als die Weibchen, eine Erscheinung, deren biologische Bedeutung jedoch nicht völlig klar ist. Einen außerordentlich auffallenden Größenunterschied zwischen den Geschlechtern findet man bei manchen parasitisch lebenden Würmern und Krebsen. Die Männchen sind dann so stark reduziert, daß sie fast nur noch aus dem Geschlechtsorgan bestehen und den um vieles größeren Weibchen nicht anders wie ein kleiner Parasit anhaften. Besondere Greiforgane sind vielfach bei den Männchen der Insekten ausgebildet. So besitzt das Männchen von Corydalis cornutus sehr große gekrümmte Kiefer, die viele Male länger sind als die des Weibchens. Oft sind bei Käfern die Tarsen der Vorderfüße verbreitert oder mit Haarpolstern oder bei Wasserkäfern mit flachen Sauggruben versehen. Auch die gefiederten oder kammförmigen Fühler, durch die sich die Männchen vieler Insektenarten von den Weibchen unterscheiden (z. B. Culex, Anopheles usw.) stehen in Beziehung zum Geschlechtsakt und sind als sekundäre Geschlechtscharaktere zu betrachten. Sekundärer sexueller Dimorphismus ist bei den Insekten überhaupt weit verbreitet und tritt außer in der Färbung auch in der Größe zutage. Meistens sind nämlich die Männchen, wie es auch bei vielen Spinnen der Fall ist, kleiner als das Weibchen. Doch gilt dies nicht durchweg, denn bei manchen Bienen (Apis mellifica) und Wespen sind die Männchen größer als die Weibchen. In diesen Zusammenhang gehören auch die Einrichtungen, die zur Hervorbringung von musikartigen Geräuschen dienen (Stridulationsorgane der Grillen, Heuschrecken, Käfer) und durch deren Besitz sich die männlichen von den weiblichen Tieren unterscheiden. Bei den Käfern stellen hörnerartige Aufsätze oder manchmal ungeheuer vergrößerte Kinnladen (Hirschkäfer) Charaktere dar, durch die die Männchen vor den Weibchen ausgezeichnet sind. Schmetterlinge sind vielfach in beiden Geschlechtern

gleichfarbig. Doch gibt es bemerkenswerte Ausnahmen hiervon. Bei manchen tropischen Arten besitzen die Männchen eine Pracht der Färbung, die den zugehörigen Weibchen völlig abgeht; andererseits können, wenn auch selten, die Weibchen schöner gefärbt sein als die Männchen (Callidryas).

Bei den Wirbeltieren ist sekundärer sexueller Dimorphismus in allen Ordnungen zu finden. Es möge genügen, hier einige Beispiele anzuführen. Oft treten die Unterscheidungsmerkmale nur zur Paarungszeit am Männchen hervor. Der Unterkiefer des Lachsmännchens verlängert sich dann und bildet einen knorpeligen Vorsprung („Hakenlachse"); bei einigen Arten von Blennius entwickelt sich zur Laichzeit auf dem Kopf des Männchens ein Schopf und vielfach werden die Farben der Männchen um diese Zeit heller und glänzender (Lachs, Hecht, Stichling, Schleie, Plötze, Barsch usw.). Bei anderen Fischarten sind die Männchen ständig durch schönere Farben vor den Weibchen ausgezeichnet, und bei den Lophobranchiern, zu denen das Seepferdchen gehört, haben die Männchen Beutel oder halbkugelförmige Vertiefungen am Unterleib, in denen die Eier ausgebrütet werden. Wenden wir uns nun zu den Amphibien, so ist es allgemein bekannt, daß sich die männlichen Urodelen zur Paarungszeit durch günstige Färbung (Hochzeitskleid) oder auch durch die Ausbildung einer über Rücken und Schwanz gehenden Kammes auszeichnen. Die Anuren sind in beiden Geschlechtern wesentlich gleichgestaltet; nur die Daumenschwielen, die sich zur Begattungszeit an den vorderen Extremitäten der Männchen bilden, stellen ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal dar; auch sind bei manchen Arten die Schallblasen der Männchen erheblich stärker ausgebildet als die der Weibchen, wovon natürlich die Kraft des Tones abhängt, den die Tiere hervorbringen. Bemerkenswert ist es, daß unter den Reptilien sekundärer sexueller Dimorphismus geringe Verbreitung hat. Schildkröten und Krokodile unterscheiden sich äußerlich dem Geschlechte nach überhaupt nicht; bei einigen Arten von Schlangen sind die Männchen etwas kräftiger gefärbt als die Weibchen; nur bei den Eidechsen treten sekundäre Geschlechtscharaktere deutlich hervor. Die Männchen einiger Arten übertreffen die Weibchen an Größe oder sie besitzen einen über Rücken und Schwanz laufenden Kamm oder eine Kehltasche oder sonstige Kehlanhängsel. Doch sind diese Merkmale nicht immer auf das männliche Geschlecht beschränkt. Auffallender sind hornartige Kopfanhängsel, die sich besonders bei einigen Chamäleonarten im männlichen Geschlecht finden (Chamaeleon Qwenii).

Indem wir nun dazu übergehen, den sekundären sexuellen Dimorphismus der Vögel und der Säugetiere durch einige Beispiele zu erläutern, betreten wir ein Gebiet sehr bekannter Tatsachen. Es darf daher ein ganz kurzer Ueberblick genügen. Was zunächst die Vögel anlangt, so fallen die Unterschiede in den beiden Geschlechtern sofort in die Augen. Die Männchen sind meist größer und durch eine Farbenpracht des Gefieders geschmückt, die den Weibchen fehlt (Haushahn, Fasan, Pfau, Paradiesvogel, Kolibri usw.). Darüber hinaus sind die Männchen mancher hühnerartigen Vögel mit „Sporen" versehen, die als Waffen beim Kampf mit Rivalen gebraucht werden. Manche Vögel haben auch an den Flügeln Sporen, die dann beim männlichen Geschlecht stärker entwickelt sind als beim weiblichen (Plectropterus gambensis). Auch Kopfanhänge, Lappen und Kämme, sind bei den Männchen oft stärker ausgebildet als bei den Weibchen. Die Zahl der Merkmale, durch die sich die beiden Geschlechter bei den Säugetieren unterscheiden können, ist sehr beträchtlich. Hörner, Geweihe, Zähne, Bärte, Mähnen, Haarkämme, Färbung der Haare und der Haut, Größe sind Merkmale, in denen bei Säugetieren die Geschlechter differieren können. Beispiele hierfür anzuführen, dürfte sich erübrigen, da sie sich jedem leicht darbieten werden. Wenige Worte über den sexuellen Dimorphismus beim Menschen mögen noch Platz finden. Der Mann ist durchschnittlich größer und kräftiger gebaut als das Weib. Die Behaarung seines Körpers, besonders seines Gesichts ist stärker als beim Weib. Andererseits besitzt das Weib einige sekundäre Geschlechtscharaktere, die dem Manne fehlen: sein Becken ist breiter, seine Körperumrisse sind runder, insbesondere sind seine Brüste stärker ausgebildet als beim Manne; mit der Formation des Beckens hängt die verschiedene Stellung der Beine im männlichen und weiblichen Geschlecht zusammen. Auch die Schädelbildung differiert, insofern die Kinnlade und die Basis des weiblichen Schädels kleiner ist als die des männlichen, wie denn überhaupt der Schädel des Weibes dem des Kindes näher steht als dem des ausgewachsenen Mannes.

Eine Erklärung für die Entstehung des sexuellen Dimorphismus versuchte Ch. Darwin durch seine Theorie von der geschlechtlichen Zuchtwahl zu geben. Er geht dabei von der Tatsache aus, daß im allgemeinen die Männchen es sind, die durch besondere und auffallende Merkmale ausgezeichnet seien. Da nun zur Paarungszeit unter den Männchen ein Wettbewerb um den Besitz der Weibchen stattfände, so hätten die schönsten oder die stärksten Männchen die meiste Aussicht von den Weibchen angenommen zu werden und so zur Fortpflanzung

zu gelangen. Durch die auf diese Weise fort und fort stattfindende Selektion hätten sich die Männchen allmählich von der ursprünglicheren Form, die durch die Weibchen repräsentiert werde, entfernt und die besonderen Geschlechtscharaktere ausgebildet, durch die sie vor jenen ausgezeichnet seien. Gegen diese Theorie der geschlechtlichen Zuchtwahl sind beachtenswerte Einwände erhoben worden. Diese beziehen sich nicht so sehr auf die Merkmale, die den Männchen im Kampf um ihre Existenz von greifbarem Nutzen sind wie alle Kampforgane, als vielmehr auf die zur Erregung der Weibchen dienenden Einrichtungen. Der wesentlichste Einwand besteht darin, daß die Weibchen gar nicht zwischen verschiedenen Männchen wählen und daß daher die Entstehung solcher Charaktere durch züchtende Auslese nicht angenommen werden könne. Man hat infolgedessen zu anderen Theorien gegriffen, um den Geschlechtsdimorphismus zu erklären, ohne jedoch wirklich Licht in dieses dunkle Gebiet gebracht zu haben (vgl. hierzu auch den Artikel „Deszendenztheorie").

3. Generationsdimorphismus und Heterogonie. Diese Art von Dimorphismus ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei verschieden gestaltete Generationen aufeinander folgen. Es liegt dann ein Spezialfall von Generationswechsel (Metagenesis) vor, bei dem Individuen verschiedener Fortpflanzungsweise miteinander abwechseln. Die eine Generation vermehrt sich dann nur ungeschlechtlich, durch Knospung, die andere nur geschlechtlich, durch Eier und Spermien. Bei den Hydromedusen z. B. erzeugen die festsitzenden Polypen durch Knospung die Medusen oder Quallen; diese, die freibeweglich und den Polypen ganz unähnlich sind, produzieren Eier und Spermien, aus deren Vereinigung wiederum Polypen entstehen. Von dem Generationswechsel im engeren Sinne läßt sich die Heterogonie genannte Erscheinung insofern unterscheiden, als bei ihr an die Stelle der ungeschlechtlichen Fortpflanzung die parthenogenetische tritt. Von den alternierenden Generationen geht dann eine (oder mehrere) stets aus unbefruchteten, die andere aus befruchteten Eiern hervor. Auch diese Form des Generationswechsels kann zum Dimorphismus führen. Ein Beispiel dafür bietet die von R. Leuckart gefundene Heterogonie des Nematoden Rhabdonema nigrovenosa. Bei diesem Wurm wechselt eine kleine, 1 bis 2 mm lange, frei in der Erde lebende Generation, die getrennten Geschlechts ist, mit einer zweiten ab, die weit größer, etwa 3,5 mm lang, auch sonst morphologisch von der ersten Generation verschieden und hermaphrodit ist. Diese zweite Generation lebt in der Lunge von Fröschen und Kröten. Auch be den Distomeen, parasitisch lebenden Saugwürmern, findet sich ein mit Heterogonie verbundener Dimorphismus. Die befruchteten Eier des in der Leber des Schafes parasitierenden Distomum (Fasciola) hepaticum gelangen in den Darm und von da nach außen. Finden sie hier Wasser, so entwickeln sie sich zu einer Larve (Miracidium), die zu ihrer weiteren Entwickelung in die Atemhöhle der Schnecke Limnaeus minutus gelangen muß. Hier wird sie zum Keimschlauch (Sporocyste) und produziert Eier, aus denen eine zweite Form von Keimschlauch hervorgeht, die als Redie bezeichnet wird. Die Redien besitzen einen Pharynx und einen Darmblindsack und lassen in ihrem Innern parthenogenetisch die sogenannten Cercarien entstehen, die aus der Schnecke auswandern, sich an Pflanzen festsetzen, sich encystieren und, wenn sie mit den Pflanzen von Schafen gefressen werden, in diesen geschlechtsreif werden und die Gestalt des Leberegels annehmen. Dimorphismus tritt hier also insofern auf, als die parthenogenetisch sich fortpflanzende Redie morphologisch von dem hermaphroditen Distomum deutlich unterschieden ist (vgl. hierzu auch den Artikel „Parasitismus").

4. Funktioneller Dimorphismus. Wenn die Uebertragung verschiedener Funktionen auf Individuen desselben Geschlechts sich in der morphologischen Differenzierung zweier Formen ausspricht, kann von funktionellem Dimorphismus gesprochen werden. Es ist bekannt, daß unter den Bienen zweierlei Weibchen existieren, die sich der Gestalt und der Funktion nach voneinander unterscheiden. Die einen produzieren die Nachkommenschaft und werden als Königinnen bezeichnet. Die anderen besitzen zwar auch die zur Fortpflanzung nötigen Organe, aber in verkümmertem Zustand, so daß sie nur unter exzeptionellen Bedingungen Eier hervorbringen können, in der Regel jedoch unfruchtbar bleiben; sie vollbringen dagegen alle anderen für die Erhaltung des Stockes nötigen Leistungen und heißen daher Arbeiterinnen. Diese Art von Dimorphismus wird auch, wenngleich nicht sehr glücklich, Sterilitätsdimorphismus genannt. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Ameisen. Auch bei ihnen lassen sich zwei Formen von weiblicher Tieren unterscheiden, die geflügelten fortpflanzungsfähigen Weibchen und die ungeflügelten sterilen Arbeiter. In vielen Fällen tritt aber eine weitere sekundäre Aufspaltung dieser Formen ein, so daß der Dimorphismus zu einem Polymorphismus wird (vgl. hierzu den Artikel „Polymorphismus"). Der Polymorphismus kann wiederum sekundär zu einem Dimorphismus führen, wenn von den mehreren unterschiedlichen Formen alle mit Aus-

nahme von zweien aussterben. Auf diese Weise ist z. B. ein Dimorphismus innerhalb der Arbeiterform bei jenen Ameisen entstanden, die neben dem typischen Arbeiter noch die sogenannten Soldaten besitzen. Diese Soldaten zeichnen sich vor den gewöhnlichen Arbeitern durch ihre Größe, durch eine besondere Kopfform, durch säbelförmige Mandibeln u. a. aus und haben bei den verschiedenen Ameisenarten ganz verschiedene Funktionen auszuüben, die aber den Arbeitern nicht zukommen. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Termiten, nur ist hier die Tendenz zur Ausbildung polymorpher Formen erheblich stärker als bei den Ameisen.

Die Bedeutung eines Dimorphismus, wie er bei Bienen, Ameisen und Termiten auftritt, ist ohne weiteres klar. Anders steht es, wenn es sich um die Tatsache handelt, daß bei einigen Schmetterlingsarten zweierlei weibliche Formen vorkommen, von denen sich die eine in ihrem ganzen Aussehen dem Männchen stark nähert, während sich die andere erheblich von ihm unterscheidet (Papilio memnon, andromorphe Weibchen), oder daß die zu den Scherenasseln gehörende brasilianische Tanaide Leptochelia dubia nach F. Müller zweierlei Männchen besitzt, die dieser Forscher als „Riecher" und „Packer" unterscheidet. Die zuerst genannte Form ist mit zahlreichen Riechfäden ausgestattet, während die andere besonders kräftige und lange Scheren aufweist, die offenbar zum Festhalten des Weibchens dienen. Müller meint, daß beide Einrichtungen in Beziehung zur Fortpflanzung ständen, indem die „Riecher" am besten imstande seien, Weibchen aufzufinden, die „Packer" dagegen, sie festzuhalten. Da beides für die Art von Vorteil sei, seien beide Formen von Männchen durch Auslese im Kampf ums Dasein herangezüchtet worden. In ähnlicher Weise läßt es sich vielleicht auch deuten, daß bei manchen Schnabelkäfern (Aphidae) geflügelte und ungeflügelte Weibchen zu verschiedenen Zeiten des Jahres vorkommen, von denen jene für die Verbreitung, diese für die Vermehrung der Art von Bedeutung sind.

5. **Saisondimorphismus.** Unter Saisondimorphismus oder Horadimorphismus wird die Erscheinung verstanden, daß Schmetterlinge zu verschiedenen Jahreszeiten verschiedene Färbungen zeigen. Besonders auffällige Beispiele für diese Art des Dimorphismus bieten die Schmetterlinge der Tropen. So sind die indischen Blattschmetterlinge (Kallima) der trockenen Jahreszeit blasser gefärbt und größer als die der nassen Jahreszeit; auch Unterschiede in der Form der Flügel sind festgestellt worden. Aehnliche Beobachtungen sind an Satyrinen, Nymphalinen und Pierinen gemacht worden. Noch auffallendere Unterschiede zeigen einige Schmetterlinge Afrikas. Precis sesamus z. B. und Precis natalensis unterscheiden sich in Größe, Form, Muster, Farben, Verhältnis der oberen zur unteren Oberfläche und Gewohnheiten. Dennoch handelt es sich dabei nur um Saisonunterschiede; Precis sesamus ist die Form der trockenen, Precis natalensis die der nassen Jahreszeit, wie Guy A. K. Marshall experimentell erweisen konnte, indem er durch Einhaltung der entsprechenden Bedingungen die eine Form aus der anderen züchtete. In diesen Zusammenhang gehören auch die sogenannten Klimavarietäten gewisser Schmetterlinge. Polyommatus Phlaeas ist im Norden rotgolden gefärbt und hat einen schmalen schwarzen Außenrand; im Süden dagegen ist er fast gänzlich schwarz. A. Weismann vermochte den experimentellen Nachweis zu liefern, daß sich aus der südlichen Form die nördliche züchten läßt, wenn man die entsprechenden Bedingungen einführt. Aehnliche Versuche wurden von Standfuß, Merrifield und E. Fischer mit Vanessaarten angestellt, wobei aber zu bemerken ist, daß die so erzielten Aberrationen der Vanessaarten in der Natur sehr selten beobachtet werden.

Die Bedeutung des Saisondimorphismus der Schmetterlinge liegt auf dem Gebiete der Mimikry und wird darin gesehen, daß jede der beiden differenten Formen je nach der Jahreszeit, in der sie vorkommt, sich leichter gegen Feinde schützt, indem sie in ihrem Aussehen den dann herrschenden Verhältnissen besser angepaßt ist. In der Trockenzeit z. B. zeigen solche Schmetterlinge Formen und Farben, die dürren Blättern entsprechen, während sie zur Regenzeit frische Blätter nachahmen.

Als Saisondimorphismus bezeichnet man schließlich noch eine Erscheinung, die sich bei einigen Wiesenpflanzen findet. Sie treten nämlich in einer frühblühenden und einer spätblühenden Form auf und zwar in der Art, daß die eine Form vor, die andere nach der Heuernte blüht. Pflanzen, die sich so verhalten, sind aus den Gattungen Alectorolophus, Euphrasia und Gentiana bekannt (v. Wettstein).

Literatur. ***Ch. Darwin***, *Die Abstammung des Menschen. Uebersetzt von D. Haek. Leipzig.* — ***A. Weismann***, *Vorträge über Deszendenztheorie. Jena 1902.* — ***Claus-Grobben***, *Lehrbuch der Zoologie.* — ***L. Plate***, *Selektionsprinzip und Probleme der Artbildung. Leipzig 1908.* — ***E. Bognall Poulton***, *Essays on Evolution. Oxford 1908.*

E. Teichmann.

Dirichlet

Peter Gustav Lejeune.

Geboren am 13. Februar 1805 in Düren, gestorben am 5. Mai 1859 in Göttingen. Er studierte seit 1822 in Paris, wurde dann Hauslehrer bei General Foy. Infolge einer Abhandlung über die Unmöglichkeit gewisser Gleichungen lenkte er die Aufmerksamkeit wissenschaftlicher Kreise auf sich und wurde 1825 von der Universität Bonn zum Ehrendoktor ernannt. 1827 habilitierte er sich in Breslau, wurde 1828 Lehrer an der Kriegsschule in Berlin, 1831 Extraordinarius in Berlin und im gleichen Jahr Mitglied der Akademie, 1839 Ordinarius daselbst, 1855 Nachfolger von Gauß in Göttingen. 1829 gab er einen vollständigen Beweis der Fourierschen Reihendarstellung, 1846 erschien die Hauptabhandlung über das Potential und das Dirichletsche Prinzip, 1852 seine Theorie der Bewegung der Kugel in einer Flüssigkeit. Ein großer Teil seiner Arbeiten liegt auf zahlentheoretischem Gebiet.

Literatur. *Kummer, Gedächtnisrede. Berlin 1860. — Jahresbericht der deutschen mathematischen Vereinigung, B.* 14, *S. 149, 1905.*

E. Drude.

Diskordanz

bedeutet die ungleichförmige Lagerung im Gegensatz zur gleichförmigen (Konkordanz), bei welcher die Schichten wie die Blätter eines Buches mit paralleler Schichtfläche aufeinanderliegen (vgl. den Artikel „Schichtenbau").

Disperse Gebilde.

Allgemeiner Teil.

1. **Einleitung.** 1a) Allgemeines (s. auch den Artikel „Mechanochemie"). Beim Studium der chemischen Gleichgewichte hat man bekanntlich zwischen zwei Arten von Gleichgewichtssystemen zu unterscheiden, den homogenen und den heterogenen Systemen. Die homogenen Systeme sind dadurch gekennzeichnet, daß physikalische Grenz- oder Trennungsflächen, d. h. Flächen, an denen eine sprunghafte Aenderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften statthat, in ihnen nicht vorhanden sind, während die heterogenen Systeme stets aus mehreren, in diesem Falle auch als Phasen bezeichneten, homogenen Systemen zusammengesetzte Gebilde höherer Ordnung mit physikalischen Trennungsflächen im Innern darstellen. Als Beispiel für ein homogenes System sei eine wässerige Kochsalzlösung, als Beispiel für ein heterogenes System eine aus den beiden Phasen Wasser und Oel gebildete wässerige Oelemulsion angeführt. Die Verteilung der Phasen innerhalb eines heterogenen Systems kann in verschiedener Weise erfolgen. Gießt man etwa in einen Schüttelzylinder, der zu einem Drittel mit Wasser gefüllt ist, vorsichtig ein wenig Oel, dessen spezifisches Gewicht geringer als das des Wassers sein möge, so erhält man ein heterogenes System, in dem alles, was zu einer Phase gehört, eine einzige zusammenhängende Masse bildet: Alles Wasser liegt unten, alles Oel schwimmt oben. Schüttelt man jetzt aber die beiden Flüssigkeiten kräftig durcheinander, so zerfällt die in sich homogene Oelschicht in eine große Anzahl kleiner Tropfen, die sich unter Bildung einer Emulsion in dem Wasser verteilen und erst nach und nach, je nach den Umständen mehr oder minder langsam, wieder zu der homogenen Oelschicht auf dem Wasser vereinigen. Charakteristisch für die Emulsion ist, daß bei ihr die Grenzfläche Oel/Wasser infolge der feinen Verteilung der einen Phase außerordentlich viel größer ist, als in dem Falle, daß das Oel eine einheitliche, in sich zusammenhängende Masse bildet. Heterogene Systeme, wie sie die

Emulsion darstellt, d. h. heterogene Systeme mit ungewöhnlich großer Entwickelung der Grenzfläche, insbesondere also auch solche Systeme, bei denen wenigstens eine Phase, ohne daß sie ihre Individualität aufgegeben hätte, in eine große Anzahl kleiner Einzelmengen oder „Teilchen" aufgeteilt ist, werden als disperse Systeme bezeichnet.

Denkt man sich in einem der Einfachheit wegen als zweiphasig vorausgesetzten heterogenen Systeme die Aufteilung der einen Phase weiter und weiter fortgesetzt, die Einzelmengen also mehr und mehr verkleinert, so nähert man sich mehr und mehr einer Lösung, denn eine Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß bei ihr die Aufteilung der einen Phase bis zur Grenze der Teilbarkeit, d. h. bis zu den molekularen Dimensionen fortgeschritten ist. Die dispersen Systeme stehen also zwischen den makroheterogenen Systemen mit nur verhältnismäßig geringer Grenzflächenentwickelung einerseits und den echten Lösungen oder, wie man sie in diesem Zusammenhange auch genannt hat, den molekulardispersen Systemen andererseits, ohne daß sie von diesen oder jenen durch eine scharfe, exakt angebbare Grenze geschieden wären. Es wird später gezeigt werden, daß nicht nur die allgemeine Theorie, sondern auch das Experiment auf vollkommene Kontinuität der Uebergänge zwischen den verschiedenen Arten der heterogenen Systeme hinweisen.

Aehnlich wie man bei den Lösungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff zu unterscheiden pflegt, kann man auch bei den dispersen Systemen zwischen der dispergierenden Phase, dem Dispergens, und der dispergierten Phase, dem Dispersum, unterscheiden. Im allgemeinen wird man als Dispergens die Phase anzusehen haben, die an Menge überwiegt, indessen ist diese Anschauungsweise nicht einwandfrei, denn wie Wo. Ostwald vor kurzem gezeigt hat, kann man bei Oel-Wasser-Gemischen innerhalb weiter Mischungsverhältnisse nach Belieben entweder einzelne Oeltröpfchen in einem in sich zusammenhängenden Netzwerk von Wasser oder einzelne Wassertröpfchen in einem in sich zusammenhängenden Netzwerk von Oel, also beliebig Oel oder Wasser als disperse Phase erhalten.

Eine allgemeine Systematik der dispersen Systeme ergibt sich, wenn man als Hauptkriterium den Aggregatzustand des Dispergens und als sekundäres Einteilungsprinzip den des Dispersums benutzt:

		Beispiele.	
1. Dispergens gasförmig.	a) Dispersum gasförmig:	eine als disperses System nicht mögliche Kombination, da alle Gase miteinander unbeschränkt zu einem homogenen System mischbar sind.	
	b) Dispersum flüssig:	Nebel.	
	c) Dispersum fest:	Staub und Rauch.	
2. Dispergens flüssig	a) Dispersum gasförmig:	Schaum.	
	b) Dispersum flüssig:	Emulsionen	bei sehr weitgehender Verteilung der dispersen Phase: Kolloidale
	c) Dispersum fest:	Suspensionen	(und bei molekulardisperser Verteilung: echte) Lösungen.
3. Dispergens fest.	a) Dispersum gasförmig:	Gasförmige	Gesteinseinschlüsse.
	b) Dispersum flüssig:	flüssige	
	c) Dispersum fest:	feste	

Von den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Arten von dispersen Systemen sind keineswegs alle von gleicher Wichtigkeit. Im Vordergrunde des Interesses stehen unbedingt die dispersen Systeme, bei denen die dispersen Teilchen sehr klein sind, insbesondere die unter dem Namen der kolloidalen Lösungen zusammengefaßten Emulsionen und Suspensionen. Die dispersen Systeme mit gasförmigem Dispergens haben neuerdings sehr an Bedeutung gewonnen, weil sie zur direkten Bestimmung der absoluten Höhe des elektrischen Elementarquantums gedient haben, während die dispersen Systeme mit festem Dispergens endlich nur gelegentlich zu — allerdings sehr interessanten — Untersuchungen speziellen Charakters benutzt worden sind. Dementsprechend wird sich auch die Darstellung der Lehre von den dispersen Systemen in der Hauptsache mit den kolloidalen Lösungen, an denen auch bei weitem die meisten Untersuchungen angestellt worden sind, zu beschäftigen haben, jedoch werden selbstverständlich auch die anderen Systeme an dem jeweils passenden Orte in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

1b) Die Stokesschen Gesetze. Bevor indessen in die Diskussion der Eigenschaften der dispersen Systeme eingetreten werden kann, müssen zunächst einige Vorbemerkungen gemacht werden.

Da gerade diejenigen dispersen Systeme, die das größte Interesse besitzen, die disperse Phase in so feiner Verteilung enthalten, daß ihre Teilchen sich der mikroskopischen Ausmessung entziehen, ist man über die äußere Form der dispersen Teilchen, über ihre Begrenzung gegen das Dispergens nur sehr mangelhaft unterrichtet. Für viele Zwecke, insbesondere für theoretische Untersuchungen hat sich jedoch die Annahme befriedigend bewährt, daß die Teilchen Kugelform besitzen, eine Annahme, die, sofern die disperse Phase flüssig und in ein flüssiges oder gasförmiges Dispergens eingebettet ist, wohl unbedenklich ist, aber auch für Systeme mit festem Dispersum oft zuzutreffen scheint, wenngleich sich Hinweise auf eine andere Gestalt fester disperser Teilchen in der Literatur bisweilen finden. Für den Fall kugelförmiger Dispersa in gasförmigem oder flüssigem Dispergens sind nun schon vor längerer Zeit von Stokes zwei wichtige Gesetze abgeleitet worden, die in der Lehre von den dispersen Systemen neuerdings eine erhebliche Bedeutung gewonnen haben. Beide Gesetze beschäftigen sich mit dem Fallen kleiner Kugeln in einem gasförmigen oder flüssigen Medium.

Bezeichnet

- r den Radius einer kleinen Kugel,
- η die innere Reibung des Dispergens, in dem die Kugel sich unter dem Einflusse der Schwerkraft oder einer anderen Kraft bewegt,
- das spezifische Gewicht des Dispergens,
- s' das spezifische Gewicht der Kugel,
- g die auf die Kugel wirkende Kraft, also z. B. die Konstante der Erdanziehung,

so ist die Reibung F, die die Kugel in dem Dispergens erleidet,

$$F = 6\pi\eta r$$

und die Geschwindigkeit v, mit der sie sich in dem Dispergens bewegt

$$v = \frac{2}{9} g(s-s') \frac{r^2}{\eta}.$$

Das Fallgesetz ist neuerdings einer eingehenden Untersuchung von Zeleny, Cunningham, Keehan u. a. unterzogen worden mit dem Ergebnis, daß bei gasförmigem Dispergens

$$v = \frac{2}{9} g(s-s') \frac{r^2}{\eta} \left(1 + A \frac{l}{r}\right)$$

ist, wenn

- A eine Konstante mit dem Zahlenwert $1{,}00 \pm 0{,}03$ und
- l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle ist.

Da die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle von der Größenordnung 2 bis $10 . 10^{-6}$ ist, so kommt der Einfluß des Korrektionsgliedes erst bei sehr kleinen r-Werten, also bei Kugeln von sehr kleinem Radius in Betracht.

2. Die dispersen Systeme im Allgemeinen. 2a) Der Nachweis der Inhomogenität disperser Systeme mit kleiner Teilchengröße. Gerade bei denjenigen dispersen Systemen, die in theoretischer und praktischer Hinsicht die größte Bedeutung haben, ist die Größe der dispersen Teilchen oft außerordentlich gering, bisweilen so gering, daß das System bei der Betrachtung zunächst durchaus den Eindruck der Homogenität macht, und erst durch besondere Untersuchungen seine Heterogenität nachgewiesen werden muß.

α) Die mechanischen Beweise für die Inhomogenität scheinbar homogener Systeme.

Das einfachste und am allgemeinsten angewendete Verfahren zur Zerlegung disperser Systeme in Dispersum und Dispergens, die Filtration, versagt bekanntlich, wenn die Einzelteilchen des Dispersums sehr klein werden: Das Dispersum, wie z. B. ein kalt gefällter Niederschlag von Baryumsulfat oder von Calciumoxalat, „läuft durchs Filter“. Ihre Erklärung findet diese Erscheinung in der Annahme, daß die Poren des Filters zu groß sind, sodaß sie die zu filtrierenden Einzelteilchen nicht zurückzuhalten vermögen, und dadurch wird es begreiflich, daß engerporige Filter, wie z. B. die sogenannten Barytfilter oder die Filter aus anderem Material, so die Tonfilter (Chamberlandsche Kerze, Pukallfilter usw.) oder die neuerdings vorgeschlagenen Kollodiumfilter, noch Niederschläge von ihrem Dispergens zu trennen imstande sind, die der gewöhnlichen Filter spotten. Demnach müßte es prinzipiell möglich sein, durch systematische Verkleinerung der Poren ein Filter für immer kleinere Teilchen undurchlässig, es also für die Filtration von dispersen Systemen von mehr und mehr wachsendem Dispersitätsgrade brauchbar zu machen. Das Verdienst, diesen Gedanken systematisch verfolgt und praktisch durchführbar gemacht zu haben, kommt H. Bechhold zu. Bechhold imprägnierte gewöhnliche Papierfilter mit Lösungen von Kollodium in Eisessig von verschiedener Konzentration und erhielt so eine Serie von „Ultrafiltern“, mittels deren es ihm gelang, aus kolloidalen Lösungen mit verschiedener Teilchengröße die gleich großen Teilchen gewissermaßen auszusieben, wobei die Kontrolle für den Erfolg durch optische Untersuchungen (siehe weiter unten) erbracht wurde.

Ein anderes und ebenfalls viel benutztes Verfahren zur Trennung eines sehr feinen Dispersums von seinem Dispergens, ein Verfahren, dessen Benutzung sich besonders dann empfiehlt, wenn die Teilchen des Dis-

persums durch Adsorption die Poren des Filters verstopfen und dadurch die Beendigung der Filtration unmöglich machen, ist die Zentrifugierung. Die Zentrifugierung ist nicht nur auf zweifellos heterogene Systeme und kolloidale Lösungen, sondern auch auf echte Lösungen angewendet worden. Allerdings sind die erstaunlichen Resultate, die van Calcar und Lobry de Bruyn erzielt haben — es gelang ihnen z. B. durch bloßes Zentrifugieren die Abscheidung von Natriumsulfat aus der wässerigen Lösung dieses Salzes —, wohl kaum annehmbar, da sie von Friedenthal nicht reproduziert werden konnten und auch, wie Tolman vor kurzem dargetan hat, theoretischen Bedenken unterliegen, wohl aber haben Versuche von Colley, Descoudres und neuerdings von Tolman gezeigt, daß in Elektrolytlösungen, die in einer längeren, in einer wirksamen Zentrifugiermaschine radial angebrachten Röhre zentrifugiert werden, elektrische Potentialdifferenzen zwischen dem im Mittelpunkte des Schleuderkreises und dem an seiner Peripherie befindlichen Ende der Röhre auftreten, die sich nach Richtung und Größe aus den auf die Ionen als isolierte Einzelteilchen wirkenden Zentrifugalkräften mit sehr großer Genauigkeit berechnen lassen. Diese Tatsachen erscheinen ebenso wie auch die bekannte Theorie der galvanischen Elemente von Nernst ohne die Annahme, daß die Ionen in den Elektrolytlösungen diskrete Einzelteilchen, die Elektrolytlösungen selbst also disperse Systeme seien, unverständlich.

β) Die optischen Beweise für die Inhomogenität scheinbar homogener Systeme.

Das gegenwärtig am besten ausgebildete Hilfsmittel zur Erkennung von Inhomogenitäten in einem scheinbar homogenen System bietet die Methode der optischen Untersuchung. Grundtatsache dieser Methode bildet die im Phänomen der Sonnenstäubchen jedem bekannte Erscheinung, daß kleine Teilchen, die, in einem sonst homogenen Medium schwebend, unter gewöhnlichen Umständen unsichtbar sind, sichtbar werden, wenn sie von einem sehr intensiven Lichtstrahl getroffen und von der Seite her gegen einen dunkeln Hintergrund betrachtet werden. Neben diesen einzeln sichtbaren Teilchen sind dann oft noch viele, einzeln allerdings nicht mehr erkennbare Teilchen vorhanden, die in ihrer Gesamtheit doch genügend Leuchtkraft besitzen, um wenigstens den Weg des Lichtstrahls durch den Raum in Form eines schwach leuchtenden Streifens erkennen zu lassen. Diese seit langem bekannte, theoretisch besonders von Lord Rayleigh studierte und zur Lösung praktischer Probleme zuerst von John Tyndall benutzte Erscheinung, Tyndalleffekt, Tyndallstreifen, Tyndallphänomen usw. genannt, eine Erscheinung, die einen ganz außerordentlich empfindlichen Nachweis für das Vorhandensein selbst sehr geringer Mengen disperser Teilchen in einem sonst homogenen Medium darstellt, bildet die Grundlage für das von H. Siedentopf und R. Zsigmondy gebaute Ultramikroskop, mit dessen Erfindung im Jahre 1903 eine neue Epoche in der Geschichte der dispersen Systeme beginnt.

2b) Das Ultramikroskop. α) Allgemeines (vgl. auch die Artikel „Optische Instrumente" und „Mikroskopische Technik"). Helmholtz und Abbe haben gezeigt, daß dem Auflösungsvermögen des Mikroskops insofern eine Grenze gesetzt ist, als zwei Punkte, die weniger als eine halbe Wellenlänge des Lichtes voneinander entfernt sind, nicht mehr einzeln gesehen werden können. Die Ursache für diese Erscheinung liegt im wesentlichen darin, daß ein Punkt bei der Abbildung durch ein beliebiges optisches System nicht wieder einen Punkt, sondern ein kleines Scheibchen, ein Beugungsscheibchen, liefert und daß bei zu großer Nähe zweier Punkte deren Beugungsscheibchen ineinander übergreifen und damit das deutliche Erkennen der einzelnen Punkte unmöglich machen. Sind aber die beiden Punkte oder besser gesagt die kleinen Körper, da es sich ja hier nicht um dimensionslose Punkte im mathematischen Sinne handelt, mehr als eine halbe Wellenlänge voneinander entfernt, so können ihre Beugungsscheibchen einzeln noch gesehen, kann das Vorhandensein der Punkte selbst noch wahrgenommen werden, wenn auch die Form der Punkte, da ihre Dimensionen ja unter einer halben Wellenlänge des Lichts sind, nicht mehr erkannt werden kann. Ist die Entfernung der beiden Punkte kleiner als die halbe Wellenlänge, so sind sie zwar einzeln nicht mehr zu sehen, wohl aber wird sich der Umstand, daß kleine Körper an jener Stelle überhaupt vorhanden sind, aus dem Vorhandensein der Beugungsscheibchen ergeben, der Weg des Lichtbündels wird durch einen Tyndallkegel markiert werden. Die Grenze für den optischen Nachweis der Existenz kleiner Körper durch direkte Sichtbarmachung liegt also, wenn man auf Aehnlichkeit der Abbildung verzichtet, bei wesentlich kleineren Größenordnungen als die Grenze für die ähnliche Abbildung.

Wendet man das Gesagte auf ein heterogenes System an, bei dem die Teilchen der dispersen Phase unterhalb des Auflösungsvermögens des Mikroskops liegen, also z. B. auf eine feinteilige kolloidale Goldlösung, so ergibt sich folgendes: Geben die einzelnen Goldteilchen Beugungsscheibchen von einer Intensität, die die Intensität der von der

Umgebung erzeugten Beugungsscheibchen um einen die Größe der Reizschwelle des Auges übersteigenden Betrag übertrifft, ist also ihr relatives Leuchtvermögen groß genug, und sind die einzelnen Goldteilchen noch mehr als eine halbe Wellenlänge voneinander entfernt, so werden sie einzeln wahrgenommen werden. Ist ihre gegenseitige Entfernung aber kleiner als eine halbe Wellenlänge, so werden sie einzeln nicht mehr wahrgenommen werden, wohl aber wird dies geschehen, wenn die Lösung so weit verdünnt wird, daß die angegebene kritische Distanz der Einzelteilchen voneinander überschritten wird.

Da die Helligkeit der Beugungsscheibchen mit zunehmender Kleinheit der einzelnen Körperchen, die es noch sichtbar zu machen gilt, rasch abnimmt und mit wachsender Intensität des beleuchtenden Lichtes nur ziemlich langsam zunimmt, so dient beim Ultramikroskop zur Beleuchtung ein stark konvergentes Strahlenbündel einer möglichst intensiven Lichtquelle (Bogen- oder besser Sonnenlicht). Da ferner die Intensität des abgebeugten Lichtes, das sich bei der Untersuchung als polarisiert erweist und in der Richtung senkrecht zum beleuchtenden Lichtbündel ein Maximum der Intensität hat, im allgemeinen merklich geringer als die des beleuchtenden Lichtes ist, so darf nichts von dem beleuchtenden Licht in das Auge des Beobachters gelangen, d. h. es muß die sogenannte Dunkelfeldbeleuchtung angewendet werden. Da es schließlich darauf ankommt, noch möglichst nahe benachbarte Punkte getrennt zu sehen, so wird der Tyndallkegel mittels eines Mikroskops von möglichst starkem Auflösungsvermögen, d. h. von möglichst hoher Apertur, betrachtet.

Um die Ergebnisse ultramikroskopischer Beobachtungen kurz angeben zu können, haben Siedentopf und Zsigmondy folgende heute allgemein angenommene Nomenklatur eingeführt: Einzelteilchen in einem dispersen System, die so groß sind, daß sie noch im gewöhnlichen Mikroskop einzeln gesehen werden können, werden als Mikronen bezeichnet. Solche Teilchen, deren Dimensionen unterhalb der Grenze der Auflösbarkeit für mikroskopische Beobachtung im Abbe-Helmholtzschen Sinne liegen, werden ultramikroskopische Teilchen oder Ultramikronen genannt. Lassen sich die Ultramikronen mittels des Ultramikroskops einzeln sichtbar machen, so heißen sie submikroskopische Teilchen oder Submikronen und amikroskopische Teilchen oder Amikronen, wenn sie sich auch ultramikroskopisch nicht mehr als Einzelteilchen erkennen lassen. Solche Systeme, die im Ultramikroskop nicht nur keine Einzelteilchen, sondern nicht einmal einen von Amikronen herrührenden, in seine Einzelteilchen nur nicht auflösbaren Tyndallkegel zeigen, sind „optisch leer".

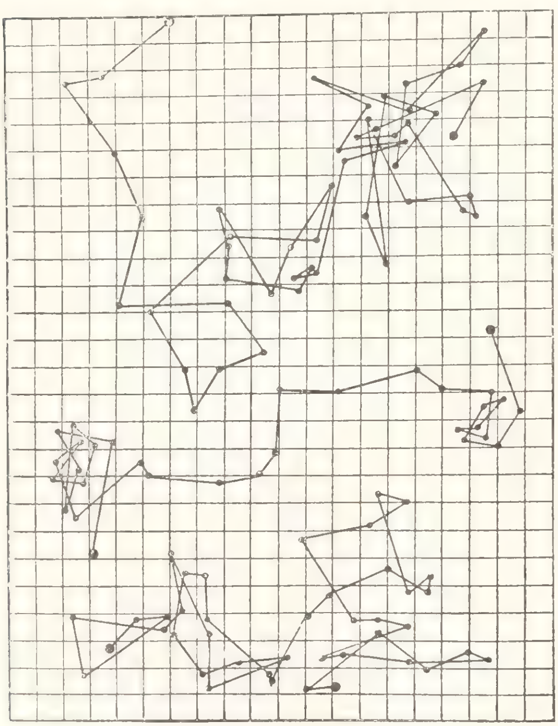
β) Die ultramikroskopische Untersuchung von dispersen Systemen mit festem Dispergens. $\alpha\alpha$) Das Goldrubinglas. Der erste Erfolg, der durch Anwendung des Ultramikroskops auf feste disperse Systeme erzielt wurde, betrifft das durch seine schöne rote Farbe bekannte Goldrubinglas. Bei der Herstellung der Goldrubingläser erhält man zunächst eine farblose Schmelze, die bei raschem Erkalten ein farbloses Glas liefert. Dieses farblose Glas enthält nach der ultramikroskopischen Untersuchung nur Amikronen und kann sogar optisch leer erscheinen. Wird dieses farblose Glas nun nachträglich noch einmal bis zum Erweichen angewärmt, so nimmt es die charakteristische rote Farbe des Goldrubinglases an, ein Vorgang, der in der Technik als Anlaufen des Goldrubinglases bezeichnet wird und auf der Bildung ultramikroskopisch sichtbarer, grün erscheinender Goldteilchen beruht. Die nebenstehende Abbildung zeigt ein von Zsigmondy bei a einseitig bis zu



beginnendem Schmelzen erhitztes, ursprünglich farbloses Goldrubinglas, dessen anderes Ende beim Anlassen noch kalt geblieben war. Die ultramikroskopische Untersuchung dieses interessanten Stückes ergab „bei a und b submikroskopische Einzelteilchen, die grün aussahen, in sehr kleinen Abständen; bei b' einen homogenen grünen Lichtkegel, der um so schwächer wird, je weiter man nach c fortschreitet. Dieser Lichtkegel rührt von amikroskopischen Goldteilchen her. Soweit man aber die Einzelteilchen noch verfolgen kann, sind ihre mittleren Abstände die gleichen wie in a, nur nimmt die Helligkeit bedeutend ab gegen b' hin". Nach Zsigmondy ist die Hauptmenge des Goldes im farblosen Goldrubinglase in Form einer übersättigten Lösung kristalloidal gelöst, zum kleinen Teil aber liegt das Edelmetall in Form von Kristallisationskeimen vor, die bei höheren Temperaturen, so auch beim Anlassen, als Wachstumszentren dienen und so klein sind, daß ihre Anwesenheit die Homogenität des Glases nicht oder nur in unbedeutendem Maße beeinträchtigt.

$\beta\beta$) Das blaue Steinsalz. Das in der Regel farblose Steinsalz findet sich in der Natur auch in schön gefärbten Varietäten, von denen wohl die blaue Varietät die bekannteste sein dürfte. Die künstliche Darstellung dieser farbigen Varietäten, die durch Bestrahlung von farblosem Steinsalz mit

Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlen oder durch Erhitzen von farblosem Steinsalz in dem Dampfe von metallischem Natrium gelingt, weist darauf hin, daß als Ursache der Färbung „Lösungen" des Alkalimetalles in dem Steinsalze in Betracht zu ziehen seien, daß es sich also hier um einen ganz ähnlichen Vorgang wie bei der soeben besprochenen Färbung des Glases durch kolloidal gelöstes Gold handele. In der Tat konnte denn auch Siedentopf zeigen, daß das gefärbte Steinsalz, sei es nun ein natürliches Präparat oder sei es künstlich dargestellt, im Ultramikroskop zahlreiche Submikronen erkennen läßt, deren Wirksamkeit als färbendes Prinzip sehr wahrscheinlich ist. Interessant ist, daß die Farbe der Beugungsscheibchen sehr verschieden sein kann: Wenn auch in Uebereinstimmung mit der meist blauen bis violetten Farbe des Steinsalzes rostbraune und grüne Teilchen an Zahl überwiegen, so kommen doch auch ebensowohl — wenn auch in geringerer Anzahl — gelbe, blaue, rote und violette Teilchen vor. Diese Vielfarbigkeit der dispersen Teilchen ist besonders in den kolloidalen Lösungen von Metallen eine recht häufige Erscheinung, die man z. B. auch sehr gut beobachten kann, wenn man eine genügend verdünnte Lösung des in jeder Apotheke käuflichen Collargols, einer kolloidalen Silberlösung, ultramikroskopisch betrachtet.



γ) Die ultramikroskopische Untersuchung disperser Systeme mit flüssigem Dispergens: *αα*) die Brownsche Bewegung. Unterwirft man, nachdem man ein festes disperses System mit Hilfe des Ultramikroskops betrachtet hat, nun auch ein disperses System mit flüssigem (oder gasförmigem) Dispergens der Betrachtung, so bemerkt man sofort einen sehr wesentlichen Unterschied: Im Gegensatz zu der vollen Ruhe der Submikronen in festen Systemen lassen die Submikronen flüssiger oder gasförmiger Systeme, die sich im übrigen von jenen nicht merklich unterscheiden, eine außerordentlich lebhafte, in einem zitternden Hin und Her bestehende Wimmelbewegung erkennen. Wie unregelmäßig die Bewegung eines einzelnen Teilchens ist, zeigt die nebenstehende, einer Arbeit von J. Perrin entnommene Zeichnung, die in der Weise erhalten wurde, daß man in Intervallen von 30 zu 30 Sekunden die Lage eines einzelnen unter Beobachtung stehenden Teilchens auf quadriertem Papier fixierte und die so erhaltenen Punkte durch gerade Linien verband. Es wurde so eine ebene Projektion der tatsächlich ja im Raume stattfindenden Bewegung gewonnen. Das Bild zeigt zur Genüge, wie außerordentlich kompliziert die Wege sind, die ein einzelnes Teilchen zurücklegt, besonders wenn man bedenkt, daß das Teilchen den Weg zwischen je zwei Fixpunkten in Wirklichkeit keineswegs geradlinig, sondern auf ähnlichen Umwegen zurückgelegt hat, wie den Weg zwischen dem Anfangs- und dem Endpunkte der ganzen während der Beobachtungszeit durchwanderten Bahn.

Diese Bewegung kleiner Teilchen, die zuerst von einem englischen Botaniker, Robert Brown, bei der mikroskopischen Betrachtung von in Wasser suspendierten Pollenkörnern, also an einem sehr grob dispersen System beobachtet worden ist und nach ihrem Entdecker Brownsche Bewegung genannt wird, besser aber vielleicht, da sich R. Zsigmondy die größten Verdienste um ihre Erforschung erworben hat, als Brown-Zsigmondy'sche Bewegung bezeichnet werden sollte, zeigen alle dispersen Einzelteilchen, die sich in einem gasförmigen oder flüssigen Dispergens befinden, sofern sie nur klein genug sind. Bei Erhöhung der inneren Reibung des Dispergens wird die Brownsche Bewegung träger und träger und

hört schließlich, wie in dem Falle des Goldrubinglases oder des farbigen Steinsalzes ganz auf.

$\beta\beta$) Die Theorie der Brownschen Bewegung; der osmotische Druck und die Diffusion in dispersen Systemen (vgl. auch die Artikel „Gase", „Molekularlehre", „Osmotische Theorie" und „Kinetische Theorie der Materie"). Die Ursache der Brownschen Bewegung kann nicht in chemischen oder physikalischen Vorgängen oder in von außen her auf das disperse System einwirkenden Störungen gesehen werden, denn die in den Flüssigkeitseinschlüssen mancher Mineralien vorhandenen winzig kleinen Gasbläschen, die mit ihrer Umgebung sicher schon seit langem in physikalischem und chemischem Gleichgewichte stehen, eilen ebenfalls fieberhaft hin und her, und alle Bemühungen, die Erscheinung durch sorgfältige Isolierung des Systems vor den Einwirkungen der Außenwelt zum Aufhören zu bringen, haben eine merkliche Verminderung der Bewegung nicht zu erzielen vermocht. Die Ursache der Bewegung muß also in dem System selbst liegen, und in der Tat ist es zwei unabhängig voneinander arbeitenden theoretischen Physikern, A. Einstein und M. von Smoluchowski, gelungen, eine Theorie der Brownschen Bewegung aufzustellen, durch die sie in vollkommene Parallele zu den Bewegungen, die nach der kinetischen Gastheorie die Moleküle in den Gasen und nach der van't Hoffschen Theorie der Lösungen die den Gasmolekülen sich durchaus analog verhaltenden Moleküle oder Ionen eines gelösten Stoffes in einer echten Lösung besitzen, gebracht wird und deren Brauchbarkeit durch eine große Zahl neuerer Experimentaluntersuchungen erwiesen worden ist.

Ebenso wie die Gasmoleküle den Gasdruck und die gelösten Moleküle in einer Lösung den osmotischen Druck ausüben, müssen auch die Einzelteilchen in einem dispersen System einen Druck — er wird auch hier als osmotischer Druck bezeichnet — ausüben, einen Druck, der sich unter anderem dadurch bemerkbar machen muß, daß sich, ebenso wie die Gasmoleküle der Kompression des Gases durch Verkleinerung des ihm zur Verfügung stehenden Raumes oder die gelösten Moleküle in einer Lösung der Konzentrierung der Lösung durch Entfernung eines Teiles des Lösungsmittels widerstreben, auch die Einzelteilchen eines dispersen Systemes einer Verkleinerung ihres mittleren gegenseitigen Abstandes widersetzen. Denkt man sich nun ein in einem hohen Zylinder befindliches disperses System, so erkennt man ohne weiteres, daß auf die Teilchen in der höchsten Schicht des Systems nur die Anziehungskraft der Erde wirkt, auf die Teilchen in den tieferen Schichten aber außerdem noch die Last der über ihnen befindlichen Teilchen drückt, eine Sachlage, wie sie ganz ähnlich für den Luftmantel zutrifft, der unsere Erde umgibt. Ebenso wie die Dichte der Luft, d. h. die Zahl der Luftteilchen in der Raumeinheit, um so geringer wird, je höher man steigt, weil der Druck, unter dem die Luft an einer bestimmten Stelle oberhalb der Erdoberfläche steht, um so kleiner wird, je geringer das Gewicht der oberhalb jener Stelle vorhandenen Luftsäule ist, ebenso muß auch die Konzentration der Teilchen des dispersen Systems, d. h. ihre Zahl in der Raumeinheit von unten nach oben hin abnehmen, und zwar nach demselben Gesetz abnehmen, nach dem die Dichte der Luft über der Erdoberfläche abnimmt, denn es handelt sich ja in beiden Fällen im Prinzip um dieselbe Erscheinung, nur die Konstanten des Gesetzes werden andere sein, da die Versuchsbedingungen andere sind. Diese Folgerung ist mit größter Sorgfalt direkt experimentell von Perrin bestätigt worden. Ebenso wie die Dichte der Luft über der Erdoberfläche nimmt auch die Zahl der in einem Kubikzentimeter enthaltenen Teilchen eines dispersen Systems in geometrischer Progression ab, wenn man von dem Boden des Zylinders immer um dieselbe Strecke, d. h. in arithmetischer Progression emporsteigt.

Der osmotische Druck, den ein einzelnes Teilchen eines dispersen Systems ausübt, läßt sich nach Perrin mittels der Gleichung

$$p = \frac{m g h (s - s')}{2{,}3 . s . \log \frac{n_0}{n}}$$

berechnen. In dieser Gleichung ist

- m die Masse des Teilchens, die auf indirektem Wege durch Benutzung des zweiten Stokesschen Gesetzes bestimmt werden kann;
- g die Konstante der Erdanziehung;
- h die Höhe über dem Boden des Gefäßes;
- s das spezifische Gewicht des Teilchens;
- s' das spezifische Gewicht des Dispergens;
- n_0 die durch Auszählen festgestellte Zahl der Teilchen in der Raumeinheit am Boden des Zylinders und
- n die Zahl der Teilchen in der Raumeinheit in der Höhe h über dem Boden des Zylinders.

Perrin erhielt aus seinen Versuchen für den Druck den Wert $p = 360.10^{-16}$ absolute Einheiten. Dieser Wert muß, wenn die grundlegende Hypothese von der Identität des Gasdruckes und des osmotischen Druckes in dispersen Systemen richtig ist, unabhängig von der chemischen und physikalischen Natur der Teilchen sein, denn ebenso

wie nach der kinetischen Gastheorie zwischen den Molekülen zweier beliebiger Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur nur dann Gleichgewicht herrscht, wenn ihre kinetischen Energien gleich sind, müssen auch die kinetischen Energien zweier beliebiger, im Gleichgewicht der Temperatur und des Druckes stehenden dispersen Systeme gleich und identisch mit derjenigen eines Gasmoleküles sein.

Die Frage, ob das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gasgesetz auf die dispersen Systeme anwendbar sei, hat The Svedberg einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Betrachtet man eine verdünnte kolloidale Lösung im Ultramikroskop, so sieht man, daß die in einem bestimmten Volumen der Flüssigkeit enthaltene Teilchenzahl nicht konstant, sondern infolge von zufälligen Schwankungen bald größer, bald kleiner als der Mittelwert ist. Der Mittelwert dieser Schwankungen steht, wie v. Smoluchowski durch theoretische Untersuchungen gefunden hat, in einem mathematisch formulierbaren Zusammenhange zu der wirklichen Kompressibilität der Teilchen in der Lösung, so daß es möglich sein muß, diese zu bestimmen und sie dann mit der Kompressibilität zu vergleichen, die die Teilchen bei strenger Gültigkeit des einfachen Druck-Volumgesetzes der Gase für die dispersen Systeme haben würden. Die Versuche haben gezeigt, daß das genannte Gesetz bei sehr großer Verdünnung der kolloidalen Lösungen genau erfüllt ist, daß aber bei höherer Teilchenkonzentration die wirkliche Kompressibilität kleiner, der wirkliche osmotische Druck also größer als der berechnete ist, daß also bei den weniger verdünnten kolloidalen Lösungen die Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen in derselben Richtung wie bei den Gasen selbst und bei den echten Lösungen liegen. Der Umstand, daß die Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen auch mit der Teilchengröße, also mit dem Eigenvolumen der Teilchen wachsen, führte weiter zur Prüfung der Frage, ob etwa die van der Waalssche Zustandsgleichung sich auf die kolloidalen Lösungen anwenden lasse. Das Ergebnis der Untersuchung geht dahin, daß die van der Waalssche Gleichung die Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres wiederzugeben vermag, daß vielmehr der Wert der beiden Konstanten a und b der Zustandsgleichung vom Volumen v abhängt.

Die Fähigkeit der Gase, sich durch Diffusion zu mischen, und die Konzentrationsverschiedenheiten ausgleichende Wirkung der Diffusion in echten Lösungen sind allgemein bekannt. Daß auch in dispersen Systemen Diffusionserscheinungen auftreten, hat schon der Begründer der Kolloidchemie, Thomas Graham, festgestellt, hat doch Graham selbst schon die Diffusionsgeschwindigkeit in einigen kolloidalen Lösungen direkt gemessen und ihre große Verschiedenheit bei echten und bei kolloidalen Lösungen erkannt. Die Theorie der Diffusion in dispersen Systemen ist von Einstein und v. Smoluchowski entwickelt worden.

Unter der Annahme, daß die dispersen Teilchen in dem Dispergens eine völlig ungeordnete und nur dem Zufall unterworfene Bewegung ausführen, ergab sich unter Heranziehung des ersten Stokesschen Gesetzes für den Diffusionskoeffizienten D. d. h. die Menge des diffundierenden Stoffes, die bei dem Konzentrationsgefälle 1 in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes der Lösung in der Richtung von Punkten höherer zu Punkten niedrigerer Konzentration geht, die Formel

$$D = \frac{R.T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} . K,$$

in der

R die allgemeine Gaskonstante;
T die absolute Temperatur;
N die Avogadrosche Konstante, d. h. die absolute Zahl der in einem Grammmolekül eines beliebigen Stoffes enthaltenen Einzelmoleküle;
η der Koeffizient der inneren Reibung des Dispergens;
r der Radius der kugelförmig angenommenen dispersen Teilchen und
k eine Konstante ist, die nach Einstein den Wert 1, nach v. Smoluchowski den Wert 2,37 hat.

Die Brauchbarkeit dieser Formel ist von The Svedberg in verschiedener Weise geprüft und bestätigt worden.

Die fortschreitende Bewegung, d. h. die geradlinig gemessene Entfernung zwischen Anfang und Ende der von einem dispersen Teilchen innerhalb der Zeit t zurückgelegten Strecke, ist, wie schon aus der Perrinschen Zeichnung zu ersehen ist, im Verhältnis zu dem wirklich durchlaufenen Wege nur sehr gering. Mit dem Diffusionskoeffizienten D steht diese Entfernung — sie heiße Δ —, wie Einstein und v. Smoluchowski wieder durch Anwendung der Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf die dispersen Systeme gezeigt haben, in der einfachen Beziehung

$$D = \frac{1}{2} \Delta^2 . \frac{1}{t} .$$

Durch Kombination dieser Gleichung mit der soeben angeführten Gleichung für den Diffusionskoeffizienten D folgt für Δ der Wert

$$\Delta = \sqrt{\frac{R.T.t}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r} . K} .$$

Die Anwendbarkeit dieser Gleichung,

der Δ-Formel, auf disperse Systeme ist von Seddig, Svedberg und Perrin festgestellt worden.

Seddig maß die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung bei verschiedenen Temperaturen und fand, daß sich die verschiedenen Temperaturen entsprechenden Δ-Werte desselben dispersen Systems, wie es die Δ-Formel verlangt, nach der Beziehung

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \sqrt{\frac{T_2 \cdot \eta_1}{T_1 \cdot \eta_2}} \quad \text{oder} \quad \Delta_2 = \Delta_1 \sqrt{\frac{T_2 \eta_1}{T_1 \eta_2}}$$

in der die Indices sich auf die den verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 entsprechenden η- und Δ-Werte beziehen, berechnen lassen.

Svedberg hatte durch experimentelle Untersuchungen, die er ohne Kenntnis der Einstein- v. Smoluchowskischen Entwickelungen angestellt hatte, gefunden, daß bei konstanter Temperatur in einem dispersen System der Wert des Quotienten Δ/t und in dispersen Systemen desselben Dispersums in verschiedenen Dispergentien — r war in den verschiedenen Fällen annähernd konstant — das Produkt $\Delta . \eta$ konstant ist, zwei Gesetze, die sich leicht aus der Δ-Formel ableiten lassen.

Von Perrin und seinen Mitarbeitern endlich wurde die Δ-Formel durch direkte Bestimmung der Δ-Werte verifiziert.

δ) Ultramikroskopische Untersuchung von dispersen Systemen mit gasförmigem Dispergens. Die engen Beziehungen, die zwischen gasförmigen Systemen und Lösungen bestehen, machen es von vornherein wahrscheinlich, daß sich die Erscheinungen, die sich an kolloidalen Lösungen beobachten lassen, auch bei dispersen Systemen mit gasförmigem Dispergens werden wiederfinden lassen. Diese Vermutung wird in der Tat im allgemeinen bestätigt, wenn auch die Zahl der Untersuchungen, die sich mit gasförmigen dispersen Systemen beschäftigen, im Verhältnis zu der Zahl der Untersuchungen, die an kolloidalen Lösungen angestellt sind, nur sehr gering ist. Die Brownsche Bewegung ist an Rauch und Nebeln zuerst von Bodaszewski und von O. Lehmann beobachtet, ultramikroskopische Untersuchungen sind insbesonders von F. Ehrenhaft durchgeführt worden.

2c) Die Teilchengröße in dispersen Systemen. Wenn im Ultramikroskop die Teilchen eines dispersen Systems einzeln sichtbar sind, so bedarf es offenbar nur der Zählung der in einem bekannten Volumen des Systems enthaltenen Teilchen sowie der Kenntnis ihrer Gesamtmasse, um die Masse eines einzelnen dispersen Teilchens und — unter gewissen vereinfachenden Annahmen — seine absolute Größe berechnen zu können. Die Abgrenzung eines bestimmten Volumens wird im gewöhnlichen Siedentopf-Zsigmondyschen Spaltultramikroskop durch Verwendung einer Spaltblende und eines Okularmikrometers erzielt, das Volumen wird also optisch, nicht aber mechanisch abgegrenzt. Die Masse A der in der Raumeinheit enthaltenen dispersen Phase folgt aus der Analyse oder auch der Synthese des Systems. Z = A/n ist demnach, wenn n die Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen Einzelteilchen ist, die Masse eines einzelnen Teilchens. Die räumlichen Dimensionen der Teilchen ergeben sich dann, wenn das spezifische Gewicht der dispersen Phase bekannt ist oder als mit genügender Genauigkeit bekannt angesehen werden kann, unter der Annahme einfacher geometrischer Formen (Würfel oder Kugel) durch eine einfache Rechnung. Die folgende einer Zusammenstellung von Zsigmondy entnommene Tabelle gibt eine Uebersicht über die Dimensionen der Teilchen disperser Systeme, die teils durch direkte mikroskopische Messungen, teils nach dem angegebenen ultramikroskopischen Verfahren ermittelt und teils aus der kinetischen Gastheorie berechnet worden sind:

Blutkörperchen im Blute des Menschen	Durchmesser 7500 μμ[1]) Dicke 1600 μμ
Als würfelförmig vorausgesetzte und unter der Annahme eines spezifischen Gewichts=20 berechnete Teilchen kolloidaler Goldlösungen . . .	absetzende Goldsuspensionen: Würfelkante=75 bis 200 μμ nicht absetzende Goldlösungen: Würfelkante=6 bis 15 μμ. amikroskopische kolloidale Goldlösungen[2]): Würfelkante=0,8 bis 1,7 μμ
Molekül der löslichen Stärke	Durchmesser etwa 5 μμ
Chloroformmolekül	,, ,, 0,8 ,,
Alkoholmolekül	,, ,, 0,5 ,,
Wasserstoffmolekül	,, ,, 0,1 ,,

Die Tabelle zeigt deutlich, daß sich die kolloidalen Lösungen der Teilchengröße nach im großen und ganzen zwischen die aus Mikronen bestehenden grobdispersen Systeme (Blutkörperchen und absetzende Goldsuspensionen) und die amikroskopischen molekulardispersen Systeme — die Stärke bildet

[1]) 1 μμ = 0,000001 mm.

[2]) Die unsichtbaren Einzelteilchen wurden von Zsigmondy durch ein besonderes Verfahren soweit gemästet, bis sie einzeln sichtbar und zählbar wurden.

nicht echte, sondern kolloidale Lösungen — einordnen, aber sowohl in das Gebiet dieser wie auch jener übergreifen.

2d) **Die Bestimmung molekularer Dimensionen mit Hilfe disperser Systeme.** α) **Die Bestimmung der absoluten Dimensionen molekularer Größen aus Untersuchungen an dispersen Systemen mit flüssigem Dispergens.** Die erfolgreiche Uebertragung der Vorstellungen der kinetischen Gastheorie auf die dispersen Systeme, die zur Aufstellung der mathematisch scharf definierten Theorie von Einstein und von Smoluchowski geführt hat, hat es ermöglicht, aus experimentellen Daten an flüssigen dispersen Systemen die Größe einiger absoluter molekularer Dimensionen zu berechnen.

Die Gleichsetzung der Druck-Volum-Energie der Gasmoleküle und der osmotischen Wirksamkeit der dispersen Teilchen fordert, daß bei gleicher Temperatur die kinetische Energie eines einzelnen Gasmoleküls ebenso groß sein muß wie die eines dispersen Teilchens. Nun ist nach der allgemeinen Gasgleichung

$$PV = RT,$$

wo P den Druck, V das Volumen, in dem ein Grammolekül des Gases enthalten ist, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Nennt man die Avogadrosche Konstante, d. h. die für alle Stoffe gleiche absolute Zahl der in einem Grammolekül eines beliebigen Stoffes, also auch des Gases, vorhandenen einzelnen Moleküle N, so ist der von einem einzelnen Gasmolekül ausgeübte Gasdruck p

$$p = \frac{P}{N} = \frac{RT}{V.N}$$

Nun hat Perrin den Wert p für die einzelnen Teilchen disperser Systeme bestimmt, es sind also in der vorstehenden Gleichung alle Werte außer N bekannt, d. h. sie kann zur Berechnung der Avogadroschen Konstanten N dienen. Aus Perrins zuverlässigsten Messungen ergibt sich für N der Wert

$$N = 7{,}05.10^{23}$$

während aus der kinetischen Gastheorie, der Wert

$$6{,}2.10^{23}$$

folgt. Die Uebereinstimmung ist recht gut, wenn auch eine Diskrepanz vorliegt, die über die Versuchsfehler hinausgehen dürfte.

Aus direkten Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten einer kolloidalen Goldlösung, deren Teilchen nach Zsigmondy einen Radius von $r = 0{,}5$ haben, berechnet sich nach der Formel

$$D = \frac{R.T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} . K$$

für N der Wert $6{,}6.10^{23}$.

Aus seinen Messungen der fortschreitenden Bewegung Δ der Teilchen von Emulsionen erhält Perrin unter Zugrundelegung der Formel

$$\Delta = \sqrt{\frac{RTt}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}}$$

den wieder auffallend hohen Wert

$$N = 7{,}15.10^{23}.$$

Durch Messungen von Ehrenhaft an Zigarettenrauch und an in Luft schwebenden Silberteilchen wurden die Resultate bestätigt, die an flüssigen Systemen gewonnen waren.

β) **Die Ableitung des Wertes des elektrischen Elementarquantums aus Messungen an dispersen Systemen mit gasförmigem Dispergens.** Aus den Erscheinungen bei der Elektrolyse hatte Helmholtz den Schluß gezogen, daß ebenso wie die Materie auch die Elektrizität atomistisch konstituiert sei. Die absolute Größe eines Elektrizitätsatomes ergibt sich, da ein Grammäquivalent eines einwertigen Ions 96540 Coulombs = 9654 absolute Einheiten mit sich führt, zu

$$\frac{9654}{N} = e,$$

wenn N wieder die Avogadrosche Konstante darstellt. Für $N = 6{,}2.10^{23}$ folgt daraus, daß ein Elektrizitätsatom eine Ladung von $1{,}55.10^{-20}$ absoluten elektromagnetischen Einheiten besitzt.

Die Elektrizitätsatome, die Elektronen, sind, wie sich schon aus der Tatsache ergibt, daß alle Stoffe durch Influenz elektrisch gemacht werden können, überall verbreitet und treten, wie die neueren Forschungen gelehrt haben, bei vielen Gelegenheiten in isolierter Form auf. Gelangen Elektronen in ein Gas, so sprengen sie je nach den Umständen, besonders auch je nach ihrer eigenen kinetischen Energie, eine mehr oder minder große Anzahl von Gasmolekülen zu elektrisch geladenen Komplexen auseinander, an die sich ebenso wie an die Elektronen selbst neutrale Gasmoleküle unter Bildung größerer Komplexe anlagern: Es entsteht ein disperses System, dessen disperse Teilchen, die Gasionen, allerdings nicht einmal optisch mehr nachgewiesen worden sind. Gleichwohl ist ihr Nachweis möglich, und zwar dadurch möglich, daß sie, wie besonders durch die Arbeiten von C. T. R. Wilson festgestellt worden ist, übersättigten Wasserdampf zu kondensieren vermögen. Kühlt man gesättigten Wasserdampf ab, so tritt, sofern Staubteilchen, Gasionen oder Elektronen nicht vorhanden sind, Verdichtung zu flüssigem Wasser erst bei sehr erheblicher Untersättigung ein. Anwesende Staubteilchen, Gasionen oder Elektronen aber wirken als Kondensations-

kerne oder Keime, indem sich um jedes einzelne von ihnen ein Wassertröpfchen kondensiert. Sind nun, was sich durch zweckmäßige Versuchsanordnung leicht erreichen läßt, Staubteilchen ausgeschlossen, so läßt sich aus der Zahl der gebildeten Wassertröpfchen, deren Bestimmung keine prinzipiellen Schwierigkeiten bietet, ein Schluß auf die Zahl der vorhandenen Ionen oder Elektronen machen.

Dieses Experiment ist von größter Wichtigkeit: Einerseits beweist es, daß in scheinbar homogenen reinen gasigen Systemen individuelle Einzelteilchen vorhanden sind und daß auch die Elektronen tatsächlich individuelle Einzelteilchen darstellen, andererseits ermöglicht es, da auch die Gesamtmenge der Elektrizität, die in den Wassertröpfchen vorhanden ist, bestimmt werden kann, durch Division dieser Gesamtmenge durch die Zahl der Wassertröpfchen die Ermittelung der absoluten Größe der elektrischen Ladung, die mit einem einzelnen Wassertröpfchen, und damit auch die derjenigen, die mit einem einzelnen Gasion oder Elektron verbunden ist. Nach den besten zurzeit vorliegenden Bestimmungen ist der Wert des elektrischen Elementarquantums zu $1{,}62 . 10^{-20}$ absoluten elektromagnetischen ($= 4.87 . 10^{-10}$ absoluten elektrostatischen) Einheiten anzunehmen, ein Ergebnis, das mit dem oben angegebenen Werte recht gut übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung ist besonders bemerkenswert, da die Grundlagen, auf denen die Ermittelung der Avogadroschen Konstanten in der kinetischen Gastheorie und in der Lehre von den dispersen Systemen beruht, ganz andere sind, als diejenigen, auf denen die Ermittelung des Absolutwertes des elektrischen Elementarquantums beruht. Die Bestimmung der absoluten Größen der Atome und des elektrischen Elementarquantums sind wohl der größte Erfolg, den die Lehre von den dispersen Systemen davongetragen hat.

Neuere Untersuchungen von F. Ehrenhaft, die ziemlich erhebliches Aufsehen erregt haben, schienen darauf hinzudeuten, daß ein elektrisches Elementarquantum von der angegebenen Größenordnung nicht existiert, indessen dürften die Ergebnisse von Ehrenhaft, der die Fallgeschwindigkeit der elektrisch geladenen Teilchen von Silberdampf unter dem Einflusse elektrischer Kräfte maß und gleichzeitig die Größe der Teilchen nach dem zweiten Stokesschen Gesetze bestimmte, nicht einwandfrei sein, denn einerseits war die weiter oben besprochene Korrektion des Stokesschen Gesetzes damals noch nicht bekannt, und andererseits erhielt Millikan bei sehr reinen Versuchsbedingungen für die Größe des elektrischen Elementarquantums sehr merklich konstante Werte $1{,}529 . 10^{-20}$.

2e) Die Kontinuität der Uebergänge von grob dispersen zu dispersen und molekulardispersen Systemen. Die bisher gegebenen Auseinandersetzungen haben gezeigt, daß die Forderungen der kinetischen Gastheorie bei den dispersen Systemen so weitgehend erfüllt sind, daß es möglich war, aus den Beobachtungen an dispersen Systemen mit im ganzen recht befriedigendem Erfolge die Größe der Moleküle, insbesondere den Wert der Avogadroschen Konstanten zu berechnen. Dadurch hat natürlich die Lehre von den Molekülen und Atomen, d. h. die Lehre von der Existenz diskreter Teilchen von molekularen Dimensionen, an Wahrscheinlichkeit außerordentlich gewonnen, so daß man sogar von einer experimentellen Begründung der Atomistik reden kann, die noch vor kurzem unmöglich erschien. Der Unterschied zwischen dispersen Systemen und echten Lösungen bestände demnach nur in der Größe der diskreten Teilchen, und es wäre zu erwarten, daß der Uebergang von den dispersen Systemen zu den echten Lösungen durchaus kontinuierlich erfolgt.

In der Tat haben auch in diesem Sinne angestellte Untersuchungen zur Bestätigung dieser Auffassung geführt. Ganz allgemein lassen sich die dispersen Systeme nach zwei Klassen von Methoden, den Kondensations- und den Dispersionsmethoden darstellen. Bei den einen geht man von molekulardispersen Systemen aus und bewirkt durch geeignete Mittel die Kondensation der einzelnen Moleküle zu größeren Komplexen, während man bei den anderen von einem grobdispersen System ausgeht und die grob dispersen Teilchen in geeigneter Weise soweit zerkleinert, bis sie mit ihrem Medium ein disperses System bilden. Diese beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Vorgänge erfolgen, soweit bis jetzt bekannt ist, vollkommen kontinuierlich. So stellte Zsigmondy Serien kolloidaler Goldlösungen von abnehmender Teilchengröße dar: Der Uebergang von den grobdispersen Suspensionen über die feindispersen Systeme, in denen das Gold in Form von Submikronen vorhanden war, zu den amikroskopischen Lösungen, bei denen sich die Anwesenheit der Teilchen noch durch einen, allerdings nicht mehr auflösbaren Tyndallkegel bemerkbar machte, und weiter zu den optisch leeren kolloidalen Goldlösungen ließ keine Diskontinuität erkennen. Von sehr erheblichem Interesse ist eine systematische Untersuchung von The Svedberg über die Farbe kolloidaler Goldlösungen. The Svedberg stellte nämlich fest, daß bei den kolloidalen Goldlösungen die von den einzelnen Teilchen bewirkte Absorption des Lichtes mit wachsender Kleinheit der Teilchen anfangs lang-

sam, dann rascher, aber durchaus kontinuierlich sinkt und dabei die ursprünglich rote Farbe der Lösungen einen ausgesprochen gelblichen Ton annimmt, wie er den kristalloidalen Goldlösungen zukommt.

Aehnliche Untersuchungen an dispersen Systemen anderer Stoffe haben ebenfalls vollständige Kontinuität der Uebergänge von den molekulardispersen über die dispersen zu den grobdispersen Systemen ergeben.

3. Die kolloidalen Lösungen im besonderen. Nachdem die dispersen Systeme im allgemeinen besprochen worden sind, soll im folgenden eine kurze Uebersicht über die Resultate gegeben werden, zu denen die Untersuchungen an dem wichtigsten Teilgebiete der dispersen Systeme, den kolloidalen Lösungen, im einzelnen geführt haben.

3a) Allgemeines. Ihren Ausgangspunkt hat die Lehre von den kolloidalen Lösungen in den berühmten Arbeiten von Thomas Graham, in denen gezeigt wird, daß sich die Lösungen nach der Diffusionsfähigkeit der gelösten Stoffe in zwei Gruppen einteilen lassen: die eine Gruppe umfaßt die Lösungen mit relativ großem Diffusionsvermögen, zu denen im wesentlichen die Lösungen kristallisierbarer Stoffe, z. B. die wässerigen Salzlösungen, gehören und die daher als kristalloidale oder auch als echte Lösungen bezeichnet werden, die andere Gruppe die Lösungen mit relativ geringem Diffusionsvermögen, als deren Repräsentant eine wässerige Leimlösung angeführt wird und die nach dem Worte colla = Leim kolloidale Lösungen genannt werden. Im Gegensatz zu den Kristalloiden treten die Kolloide bei Abscheidung aus ihren Lösungen häufig in gallertartiger Form auf. Derartige Gallerten setzen der Diffusion reiner Lösungsmittel, z. B. der Diffusion von Wasser, sowie der Diffusion von Kristalloiden im allgemeinen kein Hindernis entgegen, für kolloidale Stoffe aber sind sie mehr oder weniger undurchlässig. Sie wurden daher schon von Graham zur Reindarstellung der kolloidalen Lösungen, die man in der Regel zunächst mit kristalloidalen Lösungen gemischt erhält, durch „Dialyse" benutzt. Versetzt man z. B. eine verdünnte wässerige Lösung von Natronwasserglas Na_2SiO_3 mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich neben Kochsalz die „in Wasser eigentlich unlösliche" Kieselsäure; diese aber scheidet sich, wenn die Versuchsbedingungen richtig gewählt sind, nicht aus, sondern bleibt kolloidal gelöst. Bringt man nun diese Lösung von kristalloidalem Kochsalz und kolloidaler Kieselsäure in einen Dialysator, d. h. ein Gefäß, dessen Boden aus einer Gallerte, z. B. aus Pergamentpapier, besteht und das in einem größeren Gefäß mit reinem Wasser schwimmt, so diffundiert, durch den osmotischen Druck getrieben, das Kochsalz durch das Pergamentpapier hindurch, bis die Konzentration des Salzes im Innen- und im Außengefäß gleich ist. Ersetzt man nach dem Konzentrationsausgleich die Außenflüssigkeit durch reines Wasser, so tritt abermals Konzentrationsausgleich ein, es wird also bei wiederholter Erneuerung der Außenflüssigkeit das Kochsalz mehr und mehr aus der Innenflüssigkeit herausgezogen und damit die Kieselsäure, die als Kolloid nicht durch das kolloidale Pergamentpapier diffundieren kann und daher im Innengefäß des Dialysators verbleibt, mehr und mehr gereinigt. Das Endergebnis der Dialyse ist eine — praktisch reine — kolloidale Kieselsäurelösung.

Versucht man die Eigenschaften festzustellen, die für die kolloidalen Lösungen charakteristisch sind und durch die sie sich wesentlich und prinzipiell von den echten Lösungen unterscheiden, so stößt man auf Schwierigkeiten, weil, wie bereits weiter oben dargelegt worden ist, kontinuierliche Uebergänge von den kolloidalen zu den echten Lösungen existieren und die Ziehung einer Grenzlinie unmöglich machen, und ferner auch weil die kolloidalen Lösungen selbst in zwei, allerdings ebenfalls durch Uebergänge miteinander verbundene Gruppen zerfallen, deren typische Vertreter sich voneinander ebenso sehr wie von denen der echten Lösungen unterscheiden.

Die Richtigkeit des Gesagten ergibt sich, wenn man die Darstellung der kristalloidalen und der kolloidalen Lösungen vergleicht. Eine kristalloidale Lösung kann stets in der Weise gewonnen werden, daß man den betreffenden Stoff, z. B. Kochsalz, mit einer genügenden Menge des reinen Lösungsmittels, z. B. Wasser, zusammenbringt. Es tritt spontan Lösung des Salzes ein, und scheidet man, etwa durch Verdampfung des Wassers, das Kochsalz wieder ab, so tritt bei nochmaligem Wasserzusatz genau wie vorher wieder Lösung ein. Kristalloide werden durch bloße Einwirkung des Lösungsmittels — selbstverständlich innerhalb der Löslichkeitsgrenzen — bis zu molekularen Dimensionen dispergiert. Auch viele Kolloide, so der gewöhnliche Leim, Agar-Agar oder Gelatine, werden durch bloße Berührung mit dem Lösungsmittel dispergiert, ein Vorgang, der nach Ausscheidung des Kolloids durch Verdampfung des Lösungsmittels in der Regel ohne weiteres wiederholt werden kann. Die Kolloide dieser Art, also die Kolloide, die mit den Kristalloiden die Eigenschaft vollkommener Reversibilität der Auflösung teilen, werden als reversible Kolloide bezeichnet. Ihnen

gegenüber stehen die irreversibelen Kolloide, wie z. B. die Kieselsäure, die kolloidalen Metalle u. a., die bei Behandlung mit dem reinen Lösungsmittel spontan nicht in Lösung gehen und die in kolloidaler Lösung zu erhalten nur auf indirekten Wegen, durch Anwendung besonderer Kunstgriffe, möglich ist; daher spielt bei den irreversiblen Kolloiden die Methode zur Darstellung der kolloiden Lösungen eine wichtige Rolle. Wird aus der Lösung eines irreversibeln Kolloids das Dispergens entfernt, so geht der Rückstand bei Wiederhinzufügung des Lösungsmittels gewöhnlich nicht wieder in Lösung, kann es aber unter bestimmten, von Fall zu Fall wechselnden Bedingungen doch tun, wieder ein Beweis, wie unsicher die Grenzen sind, in die man die Kolloide zwingen möchte.

Bestimmt man weiter bei den — reversibelen oder irreversibelen — Kolloiden nach den üblichen Methoden das Molekulargewicht im Lösungszustande, so findet man außerordentlich hohe Werte, Werte von einer ganz anderen Größenordnung, als sie bei echten Lösungen auftreten. Die reversibelen Kolloide unterscheiden sich also von den Kristalloiden durch die Größe ihres Molekulargewichtes, d. h. bei ihrer Auflösung geht die aufspaltende Wirkung des Lösungsmittels viel weniger weit als bei den Kristalloiden, wobei es dahin gestellt sein möge, ob die Moleküle der Kolloide an sich sehr groß sind — dieser Fall dürfte hauptsächlich bei den Semikolloiden vorliegen, die zwischen den Kristalloiden und den reversiblen Kolloiden stehen — oder ob sie in Lösungen, ähnlich wie es bisweilen auch Kristalloide tun, nur in weit höherem Maße Polymoleküle bilden, was für die eigentlichen reversibelen Kolloide zutreffen dürfte. Immerhin aber sind bei den kolloidalen Lösungen die dispersen Einzelteilchen noch so klein, daß sie ohne weiteres makroskopisch nicht wahrgenommen werden können, d. h. die kolloidalen Lösungen sind oft so klar wie echte Lösungen und unterscheiden sich dadurch von den Suspensionen, bei denen die Heterogenität des dispersen Systems durch Trübheit oder gar durch Sichtbarkeit der einzelnen Teilchen erkannt werden kann.

Die Unterschiede zwischen den reversibelen und den irreversibelen Kolloiden und die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen den reversibelen Kolloiden und den Kristalloiden treten auch in vielen anderen Hinsichten noch hervor, und daher kommen die meisten Versuche, eine Systematik der Kolloide aufzustellen, im großen und ganzen immer wieder auf den Unterschied zwischen den reversibelen und den irreversibelen Kolloiden zurück. Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen und einander im wesentlichen entsprechenden Bezeichnungen:

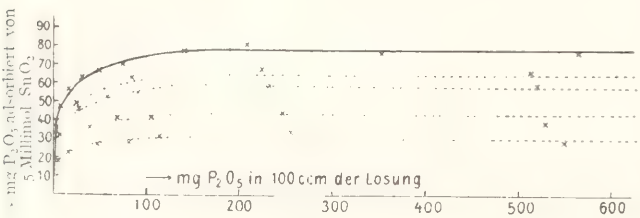
Autor	Einteilung der Kolloide in
W. B. Hardy und R. Zsigmondy	Reversibele Kolloide und irreversibele Kolloide,
H. Bechhold	Kolloide erster Ordnung und Kolloide zweiter Ordnung,
A. A. Noyes	Kolloidale Lösungen und kolloidale Suspensionen,
J. Perrin	Hydrophile Kolloide und hydrophobe Kolloide,
H. Freundlich	Lyophile Kolloide und lyophobe Kolloide,
Wo. Ostwald	Emulsionskolloide (Emulsoide) und Suspensionskolloide (Suspensoide).

Im gelösten Zustande werden die Kolloide auch als Sole bezeichnet, und zwar unterscheidet man je nach dem Dispergens Hydrosole in wässeriger, Alkosole in alkoholischer, Glyzerosole in glyzerinischer, Aetherosole in ätherischer Lösung usw. Die Ueberführung fester Kolloide in den Lösungszustand wird bei den reversibelen Kolloiden in der Regel Lösung genannt, während man bei den irreversibelen Kolloiden, bei denen ja besondere Wege zur Gewinnung der Lösungen eingeschlagen werden müssen, von Peptisierung zu sprechen pflegt. Die Abscheidung der Kolloide aus ihren Lösungen, die Ueberführung der Sole in die Gele heißt Koagulation, Pektisation oder auch wohl Fällung. Die abgeschiedenen Produkte, die Gele, werden bei den reversibelen Kolloiden auch wohl feste Sole genannt.

Die Eigenschaften der kolloidalen Systeme, die sich sowohl im Sol- als auch im Gelzustande wohl niemals in einem wirklichen Gleichgewichtszustande befinden, sondern dauernd bald langsam, bald schnell verlaufende Zustandsänderungen erleiden, eine Erscheinung, die als Altern der Kolloide bezeichnet wird, hängen von verschiedenen Faktoren ab. Jedes kolloidale System ist ein Individuum, dessen Eigenschaften nicht nur von der stofflichen Natur des Systems und den zur Zeit der Untersuchung vorliegenden Nebenumständen, sondern auch von der Vorgeschichte des Systems abhängen. Während der Begriff etwa einer 0,1 molaren wässerigen Kochsalzlösung ein vollkommen scharf und eindeutig definiertes Gebilde darstellt, ist mit dem Wort 0,01 %ige kolloidale Goldlösung in Wasser so wenig wie über die Natur eines Weines durch

Angabe seines Alkoholgehaltes gesagt. Ist die Vorgeschichte der Lösung bekannt, so ist es dem Kenner häufig möglich, über ihre Eigenschaften wenigstens in großen Zügen einige bestimmtere Angaben zu machen, so wie etwa der Weinkenner aus der Vorgeschichte des Weines, insbesondere aus seiner Herkunft auf seine Eigenschaften zu schließen vermag. Ebenso aber wie der Kenner zwischen den verschiedenen Jahrgängen desselben Weines Unterschiede findet, so findet auch der Kolloidchemiker bei sorgfältiger Untersuchung zwischen den verschiedenen nach derselben Vorschrift hergestellten Goldlösungen, um bei dem Beispiele zu bleiben, Unterschiede, Unterschiede, die — eine jedem Praktiker bekannte Tatsache — nicht selten unerwünscht und unerwartet groß sind. Was hier von den kolloidalen Goldlösungen, d. h. jenen kolloidalen Lösungen gesagt ist, die wohl von allen kolloidalen Lösungen am besten bekannt sind, gilt auch von allen anderen kolloidalen Systemen. Immerhin aber ist es dank den vielen Autoren, die sich in den letzten Jahren mit den Problemen der Kolloidchemie und Kolloidphysik beschäftigt haben, gelungen, wenigstens eine Reihe von wichtigeren Gesetzmäßigkeiten zu ermitteln, wenngleich die Frage nach dem Gültigkeitsbereich dieser Gesetzmäßigkeiten sich zurzeit oft noch nicht entscheiden läßt und die Praxis dem Forscher gar häufig unvorhergesehene Ausnahmen präsentiert.

3b) Die Adsorption kolloidaler Komplexe. Die außerordentlich weitgehende Zerteilung der dispersen Phase in



den kolloidalen Lösungen, die sich, falls das Dispersum als Katalysator wirken kann, auch in starker Steigerung der Katalysierfähigkeit zeigt, hat eine ungewöhnlich große Entwickelung der Grenzfläche gegen das flüssige Dispergens zur Folge, und darum ist von vornherein zu erwarten, daß gerade hier die Erscheinungen der Adsorption, die ja bekanntlich erst bei großer Oberflächenentwickelung merkliche Beträge anzunehmen pflegt, besonders deutlich in Erscheinung treten werden. In der Tat ist es in neuerer Zeit besonders durch die Arbeiten von Wo. Ostwald, A. Lottermoser und P. Maffia gelungen, die experimentellen Schwierigkeiten, die sich dem Nachweise der Adsorption in kolloidalen Lösungen entgegenstellen, so weit zu überwinden, daß die Tatsächlichkeit der Adsorption auch in Lösungen nicht mehr in Zweifel gezogen werden kann. Daß andererseits auch die Gele ein starkes Adsorptionsvermögen besitzen, ist bereits vor längerer Zeit vor allen Dingen durch die umfassenden, jahrzehntelangen Arbeiten von J. M. van Bemmelen bewiesen worden, die neuerdings mehr und mehr die ihnen gebührende Anerkennung zu finden beginnen. Auf die Einzelheiten der Untersuchungen kann hier nicht eingegangen werden, und zwar um so weniger, als der besonders wichtige und interessante Fall der Adsorption von Wasser durch die aus wässeriger Lösung abgeschiedenen Gele weiterhin eingehend diskutiert werden muß, nur sei hier auf einige Punkte hingewiesen, die für die Erscheinungen in kolloidalen Lösungen wesentlich sein dürften.

Zunächst sei daran erinnert, daß die Adsorptionsisotherme, d. h. die Kurve, die die von einer konstanten Menge des Adsorbens bei konstanter Temperatur adsorbierte Menge des Adsorbenden als Funktion der Konzentration des Adsorbenden in dem das Adsorbens umgebenden Raume, also in der Lösung, wiedergibt, die in der obersten, ausgezogenen Kurve der nebenstehenden Zeichnung abgebildete typische Form hat. Die Menge des Adsorbenden, die von einer konstanten Gewichtsmenge des Adsorbens festgehalten wird, hängt unter sonst gleichen Umständen sehr wesentlich von dem physikalischen Zustande des Adsorbens ab. Dies ergibt sich aus dem nebenstehenden Diagramm, in das die unter sonst völlig gleichen Umständen bestimmte Adsorption von Phosphorsäure durch fünf unter verschiedenen Bedingungen gewonnene Zinndioxydpräparate dargestellt ist. Die Kurven lassen ohne weiteres erkennen, daß die fünf Zinnsäuren ein qualitativ gleiches, quantitativ aber völlig verschiedenes Adsorptionsvermögen für Phosphorsäure besitzen. Als nun von den fünf Zinnsäurepräparaten unter gleichen Bedingungen gleichkonzentrierte Lösungen hergestellt wurden, erwiesen sich einige der wesentlichsten Eigenschaften, nämlich alle die, die sich auf die Koagulation der Lösungen beziehen, als Funktion des Adsorptionsvermögens, das die festen Präparate besitzen. Damit ist also, wenigstens für diesen einen Fall, der Nachweis von dem innigen Zusammenhange erbracht worden, der zwischen dem Adsorptionsvermögen der Gele und der aus ihnen erhaltenen Sole besteht, so daß die Vermutung, daß die Eigen-

schaften der Lösungen durch das Adsorptionsvermögen der in ihnen enthaltenen Teilchen wesentlich bestimmt sei, als zulässig angesehen werden kann.

Weiter muß darauf hingewiesen werden, daß die Gele — und dasselbe dürfte auch für die Teilchen in den Solen gelten — fast ausschließlich nur solche Stoffe zu adsorbieren vermögen, die wie z. B. die Elektrolyte imstande sind, elektrische Ladungen aufzunehmen. Da nun erfahrungsgemäß erstens die kolloidalen Teilchen in den Solen eine elektrische Ladung besitzen und zweitens die Eigenschaften kolloidaler Lösungen durch die Anwesenheit von Elektrolyten oder von anderen Kolloiden, nicht aber von Nichtelektrolyten in hohem Maße abhängen, so ergibt sich auch hier wieder als wesentlich der enge Zusammenhang zwischen den Eigenschaften, die die Teilchen im Solzustande besitzen, und ihrem Adsorptionsvermögen. In den folgenden Abschnitten wird das hier Gesagte näher ausgeführt werden.

3c) Die physikalischen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen. Leitet man durch eine wässerige Kolloidlösung einen elektrischen Strom, so wandern die Kolloidteilchen teils mit, teils gegen den Strom und beweisen damit, daß sie eine elektrische Ladung besitzen. Die folgende Tabelle gibt einige Beispiele:

Eine negative Ladung besitzen und es wandern darum zur Anode:	Eine positive Ladung besitzen und es wandern darum zur Kathode:
Die Metallhydrosole	Ferrihydroxyd
Jodsilber	Aluminiumhydroxyd
Kieselsäure	Chromhydroxyd
Zinnsäure	Titansäure
Schwefelarsen	Thoriumhydroxyd
Schwefelantimon usw.	Methylenblau usw.

Die Ladung, die ein elektrisches Teilchen besitzt, ist allerdings keine Konstante, ihr Wert, ja sogar ihr Vorzeichen hängt vielmehr in erheblichem Maße von den Stoffen, die sich außer dem Kolloid noch in der Lösung befinden, den Lösungsgenossen, ab. Das folgende interessante Beispiel sei hier angeführt: Fügt man zu einer kolloidalen Gold- oder Silberlösung, deren Teilchen eine negative Ladung besitzen, nach und nach und sehr vorsichtig eine sehr verdünnte wässerige Alaunlösung, so wird die Ladung der Teilchen schwächer und schwächer, geht durch einen neutralen Punkt, den sogenannten isoelektrischen Punkt, — die Benennung stammt von Hardy her, der die Erscheinung zuerst beobachtet hat — und nimmt dann ein positives Vorzeichen an.

Der Besitz einer elektrischen Ladung ist keineswegs etwa ein charakteristisches Kennzeichen, das die kolloidalen mit den echten Lösungen teilen und durch das sie sich von den groben Suspensionen, z. B. einer Suspension von Tonteilchen in Wasser, unterscheiden. Denn einerseits ermangeln ja die echten Lösungen aller Nichtelektrolyte der elektrischen Teilchenladung, und andererseits treten auch bei den wässerigen Suspensionen ganz analoge Erscheinungen auf. Auch in Suspensionen bewegen sich die Teilchen im elektrischen Felde teils mit, teils gegen die Kraftlinien, ein Vorgang, der allgemein als Kataphorese bezeichnet wird und neuerdings auch praktische Anwendung gefunden hat.

Zu bestimmen, wie weit bei den kolloidalen Lösungen (resp. Suspensionen) der Transport der Elektrizität durch die Kolloidteilchen und wie weit er durch die niemals fehlenden Elektrolytionen bewirkt wird, bietet erhebliche Schwierigkeiten, weil die Eigenleitfähigkeit des Kolloids, die nur sehr gering sein kann, als Differenz der Gesamtleitfähigkeit von Kolloid plus Elektrolyt und der Einzelleitfähigkeit des Elektrolyten, also als Differenz zweier größerer Zahlen auftritt; dazu kommt noch, daß in jedem einzelnen Falle erst festgestellt werden muß, ob nicht etwa die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch die Anwesenheit des Kolloids verändert wird.

Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit, d. h. die absolute Geschwindigkeit, mit der die kolloidalen Teilchen einer Lösung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes wandern, ist — ein sehr bemerkenswertes, von Theorie und Praxis übereinstimmend gefundenes Ergebnis — von Größe (und Gestalt) der Teilchen unabhängig und schwankt zwischen 10 und $40 \cdot 10^{-6}$ cm/sec für ein Potentialgefälle von einem Volt pro Zentimeter, eine Geschwindigkeit, die etwa mit der Wanderungsgeschwindigkeit mittelschnell wandernder Ionen zusammenfällt.

Unter den Eigenschaften der kolloidalen Lösungen fällt bisweilen eine ausgesprochene Farbe auf, die nicht selten bei der Betrachtung der Lösung im durchfallenden Lichte eine andere als im auffallenden Lichte ist, so daß die Lösungen zu fluoreszieren scheinen. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten über diese Farben sind nur wenige bekannt. Intensive Farben zeigen außer den typischen Farbstoffen, die in der Regel wohl semikolloi-

dale Lösungen bilden, vor allen Dingen die kolloidalen Lösungen der elementaren Metalle, deren Farbe bisweilen wie bei den von The Svedberg dargestellten kolloidalen Lösungen der Alkalimetalle in organischen Lösungsmitteln mit der Farbe des Dampfes des betreffenden Metalles identisch ist. Mit den Farbstoffen teilen übrigens die kolloidalen Lösungen der Metalle in Wasser als Dispergens die Fähigkeit, von der Faser festgehalten zu werden, also als Farbstoff zu dienen. Die Farbe des kolloidalen Goldes ist, wie schon das Goldrubinglas zeigt, rot, kann aber auch blau sein; kolloidales Silber weist in der Regel mehr oder minder braune Töne auf. Von intensiv gefärbten Sulfiden sei hier das Schwefelantimon genannt, das in der Aufsicht rotgelb, in der Durchsicht tief rot ist. Die Verschiedenheit der Farbe in der Aufsicht und in der Durchsicht steht mit der Teilchengröße in Zusammenhang, hängt aber auch von der Konzentration der Lösungen ab.

3d) Die Beständigkeit der kolloidalen Lösungen. Während sich hinsichtlich des elektrischen und des optischen Verhaltens prägnante Unterschiede zwischen den reversibelen und den irreversibelen Kolloiden nicht zeigen, treten sie sehr ausgesprochen in einer Reihe anderer Eigenschaften hervor. Für die Lösungen irreversibeler Kolloide, als deren typischster Vertreter eine kolloidale Goldlösung genannt sein möge, gilt gerade so wie für die groben Suspensionen der Satz, daß, abgesehen natürlich von dem optischen Verhalten (Tyndallkegel, Farbe usw.) die spezifischen physikalischen Eigenschaften des Dispergens durch das Vorhandensein der dispersen Phase nicht wesentlich modifiziert sind: Die Dichte des Systems setzt sich additiv aus den Dichten der Komponenten zusammen, Oberflächenspannung und Zähigkeit sind gleich denen des reinen Dispergens. Ganz anders aber verhalten sich die reversibelen Kolloide, z. B. die Gelatine. Ueber die Dichte der Lösungen reversibeler Kolloide ist allerdings wenig bekannt, doch dürfte sie sich kaum additiv aus den Dichten der Komponenten zusammensetzen. Oberflächenspannung und Zähigkeit sind vollkommen andere als bei dem reinen Dispergens, besonders die Zähigkeit hat, wie man ja schon bei der Auflösung von wenig Gelatine in Wasser beobachten kann, sehr erhebliche Aenderungen erlitten.

Sehr beträchtliche Unterschiede treten auch in der Beständigkeit der Sole von reversibelen und irreversibelen Kolloiden hervor. Schon der Umstand, daß sich kolloidale Lösungen der irreversibelen Kolloide in der Natur kaum finden und ihre Darstellung besondere Laboratoriumsmethoden erfordert, während kolloidale Lösungen reversibeler Kolloide in der organisierten Natur eine außerordentlich wichtige Rolle spielen, weist darauf hin, daß die Sole der reversibelen Kolloide im Gegensatz zu denen der irreversibelen Kolloide ziemlich beständige Gebilde sein müssen. In der Tat ist unter den Eigenschaften der irreversibelen Kolloide die Leichtigkeit, mit der ihre Sole sowohl spontan als auch unter der Einwirkung bestimmter Faktoren in Gel und Dispergens zerfallen, wohl die eigentümlichste und auch diejenige, die das Interesse der Forschung am meisten in Anspruch genommen hat.

Die spontane Koagulation der Lösungen irreversibeler Kolloide, ein Vorgang, der dem Kolloidchemiker oft viel zu schaffen macht, findet ihre Erklärung in der bereits erwähnten Tatsache, daß diese Lösungen keine stabilen Gebilde sind. Die Zeit, die zu spontaner Koagulation erforderlich ist, ist allerdings sehr verschieden: Manche Lösungen koagulieren schon im Augenblicke ihrer Entstehung — dieser Fall tritt in der Regel auch dann ein, wenn die Konzentration des Kolloids zu groß ist — andere koagulieren nach Stunden, wieder andere nach Tagen, Wochen, Monaten und viele halten sich, wenn auch in Wirklichkeit wohl nicht unverändert, Jahre hindurch, so daß sie für praktische Zwecke als „beständig" angesehen werden können.

Dieser Unterschied in der Beständigkeit der Lösungen reversibeler und irreversibeler Kolloide tritt immer wieder hervor. Alle Faktoren, die die Koagulation der Lösungen irreversibeler Kolloide befördern, befördern sie bei den reversibelen Kolloiden entweder in viel geringerem Maße oder üben sogar im Gegenteil eher eine peptisierende Wirkung aus. So hat die Erfahrung gelehrt, daß eine Erhöhung der Temperatur bei den irreversibelen Kolloiden oft Koagulation zur Folge hat, bei den reversibelen Kolloiden aber im Gegenteil in der Regel die Lösung begünstigt. Indessen ist die Empfindlichkeit der irreversibelen Kolloide gegen eine Erhöhung der Temperatur nicht immer sehr groß, denn oft lassen sich ihre Lösungen durch Einkochen erheblich konzentrieren, ohne daß Koagulation eintritt. Wesentlich abhängig ist die Beständigkeit der Sole von der Konzentration des Kolloids: Während sich von den reversibelen Kolloiden Lösungen von bisweilen sehr erheblicher Konzentration herstellen lassen, tritt bei den irreversibelen Kolloiden Koagulation in der Regel schon bei recht geringen Konzentrationen ein. Diese Regeln erleiden indessen in vielen speziellen Fällen Ausnahmen, weil sich, wie bereits mehrmals bemerkt wurde, die Unterscheidung von reversibelen und irreversibelen Kolloiden nicht streng durchführen läßt und sehr viele Kolloide nicht zu der einen oder der anderen Gruppe des

Systems gehören, sondern zwischen ihnen ihren Platz haben.

3e) **Der Einfluß von Lösungsgenossen auf das Verhalten kolloidaler Lösungen.** Sehr zahlreiche Untersuchungen liegen über die Abhängigkeit der Beständigkeit kolloidaler Lösungen von der Anwesenheit von Lösungsgenossen vor. Die Lösungsgenossen lassen sich in drei Gruppen einteilen: Nichtelektrolyte, Elektrolyte und Kolloide.

Di ersten, die Nichtelektrolyte, d. h. Stoffe ohne eigene elektrische Ladung haben auf die Beständigkeit kolloidaler Lösungen nur einen sehr geringen Einfluß, eine Tatsache, die offenbar im engsten Zusammenhange mit dem Umstande steht, daß Nichtelektrolyte von den dispersen Teilchen nicht adsorbiert werden. Um so größer aber ist die Bedeutung, die die Lösungsgenossen mit elektrischer Eigenladung für Lösungen von Kolloiden besitzen, also Stoffe, die von den Teilchen mehr oder minder stark adsorbiert werden.

α) **Der Einfluß von Elektrolyten auf das Verhalten kolloidaler Lösungen.** Weiter oben war die Methode, die zur Reinigung der kolloidalen Lösungen von den ihnen in der Regel von der Herstellung her anhaftenden Elektrolyten dient, besprochen worden. Hier muß nun zunächst betont werden, daß eine vollkommen elektrolytfreie wässerige Lösung eines Kolloids bisher noch kaum gewonnen worden ist. Die allgemeine Erfahrung, daß wenn man die Dialyse zu lange fortsetzt, das Kolloid sich spontan abscheidet, und die weitere Erfahrung, daß sich in allen kolloidalen Lösungen in der Regel ohne besondere Schwierigkeiten analytisch nachweisbare Mengen von Elektrolyten befinden, weist darauf hin, daß der Elektrolytgehalt der kolloidalen Lösungen mehr als zufällig, mehr als eine bloße Verunreinigung ist, daß die Elektrolyte in den kolloidalen Komplexen vielmehr eine Rolle spielen, daß sie aktiv sind.

Indessen darf man aus dem Gesagten nun nicht etwa schließen, daß die Beständigkeit kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte immer gesteigert wird; im Gegenteil, so wesentlich ein kleiner Elektrolytgehalt für die Stabilität der Hydrosole ist, so störend wirkt ein größerer Gehalt: Es gilt als Regel, daß alle wässerigen Lösungen irreversibler Kolloide bei etwas größerem Elektrolytzusatz gefällt werden, eine Eigenschaft, die sie mit echten wässerigen Suspensionen, z. B. einer Suspension von Kaolin in Wasser, teilen. Die etwas unbestimmten Ausdrücke „klein" und „etwas größer" sind hier absichtlich gebraucht worden, denn über die Menge des Elektrolyten, welche lösend und welche fällend wirkt, läßt sich allgemeines wohl kaum sagen. Die meisten Versuche sind erstens an ziemlich verdünnten und zweitens an ziemlich elektrolytarmen kolloidalen Lösungen angestellt worden. Nun sind aber — und darin liegt ein wesentlicher und tiefgreifender Unterschied zwischen den Hydrosolen irreversibeler Kolloide und echten Lösungen — Peptisierung und Koagulation nicht umkehrbare Prozesse, wie Lösung und Fällung, und entsprechen nicht wie die beiden letztgenannten Vorgänge einem wohldefinierten Gleichgewichtszustande. Ob eine kolloidale Lösung durch einen Elektrolyten gefällt wird, hängt im einzelnen Falle nicht nur von der stofflichen Natur und der Konzentration von Lösung und Elektrolyt ab, sondern auch von den oft mehr oder minder zufälligen Arbeitsbedingungen. So zeigten gleiche Mengen der gleichen kolloidalen Zinnsäurelösung gegen dieselbe Menge derselben Ammoniaklösung ein verschiedenes Verhalten, je nachdem das Ammoniak in einem Schuß oder so schnell als irgend möglich, also innerhalb weniger Sekunden, in zwei Portionen zur Zinnsäure gegeben wurde, und ähnliche Beobachtungen liegen vielfach vor. Durch das Nichtvorhandensein eines Fällungsgleichgewichtes sind auch so eigentümliche Erscheinungen zu erklären, wie die Beobachtung von Rose, daß eine (kolloidale) Zinnsäurelösung um so schwerer von Salzsäure gefällt wird, je mehr Salzsäure die Lösung bereits enthält. Im übrigen ist die Fällung einer bestimmten kolloidalen Lösung durch einen bestimmten Elektrolyten eine durchaus spezifische Reaktion: Manche kolloidale Lösungen werden durch bestimmte Elektrolyte besonders leicht gefällt. So hat Graham eine kolloidale Kieselsäurelösung dargestellt, die gegen Kohlensäure äußerst empfindlich ist, so daß es genügt, durch die Lösung einige Kohlendioxydblasen zu leiten, um eine Koagulation des Kolloids zu bewirken, eine Empfindlichkeit, die andere kolloidale Kieselsäurelösungen keineswegs zeigen.

Sieht man von allen Einzelheiten dieser Art ab, so kann man als Regel die folgenden Sätze aufstellen:

1. Die Fällung einer kolloidalen Lösung durch einen Elektrolyten ist nicht ein momentan verlaufender Vorgang, sondern erfordert eine gewisse Zeit, die um so größer ist, je kleiner die Menge des Elektrolyten ist. Unterhalb einer bestimmten, von Fall zu Fall wechselnden Minimalmenge, des Schwellenwertes, wirkt der Elektrolyt überhaupt nicht fällend.

2. Die Fällung der Kolloide durch Elektrolyte ist eine Funktion der Ionen, und zwar wirkt von einem Elektrolyten immer das Ion fällend, dessen Ladung der Ladung des Kolloids entgegengesetzt ist.

3. Ein Ion wirkt im allgemeinen um so stärker fällend, je höher seine elektrische Ladung ist.

4. Adsorption und koagulierende Wirkung gehen einander parallel; äquivalente Ionen wirken um so stärker fällend, je stärker sie (d. h. der Elektrolyt oder dessen hydrolytische Spaltungsprodukte) von dem gefällten Gel festgehalten werden.

β) Der Einfluß von Kolloiden auf das Verhalten kolloidaler Lösungen. In vieler Beziehung ähnlich der Wirkung von Elektrolyten ist die Wirkung, die ein Kolloid auf ein anderes Kolloid ausübt. Irreversibele Kolloide von gleicher elektrischer Ladung sind aufeinander in der Regel ohne Einfluß. Entgegengesetzt geladene Kolloide aber vermögen sich ganz so wie Kolloid und Ion gegenseitig auszufällen. Diese Ausfällung findet jedoch keineswegs immer statt, sondern es kommt — eine Tatsache, die besonders durch Versuche von Wilhelm Biltz aufgeklärt worden ist — wesentlich auf das Mengenverhältnis der beiden Sole an. Setzt man z. B. zu gleichen Mengen derselben Antimonsulfidlösung wachsende Mengen eines Eisenoxydsols, so beobachtet man, daß das Gemisch bei kleinen Eisenoxydmengen klar bleibt, bei größeren Mengen sich mehr und mehr trübt, dann völlig koaguliert, bei noch größeren Mengen nur noch partiell gefällt wird und schließlich, wenn die Eisenoxydmengen sehr groß werden, wieder vollständig klar bleibt. Es gibt also ein Fällungsoptimum, und zwar fällt dieses, wie Billiter gezeigt hat, mit einem isoelektrischen Punkt zusammen: Die beiden Kolloide vereinigen sich und neutralisieren dadurch ihre Ladung mehr oder minder vollkommen; je vollständiger die Neutralisation, um so vollständiger die Fällung.

Diese gegenseitige Beeinflussung kolloidaler Komplexe hat eine sehr erhebliche praktische Bedeutung. Indem das im Ueberschuß befindliche dem in geringerer Menge vorhandenen Kolloid seine elektrische Ladung aufdrängt, bestimmt es auch einen Teil seiner Eigenschaften, nämlich alle die Eigenschaften, die mit der elektrischen Ladung in direktem Zusammenhange stehen, insbesondere also auch sein Verhalten gegen Elektrolyte und die Beständigkeit seiner Lösung überhaupt. Ist nun das in größerer Menge vorhandene Kolloid in Lösung beständiger als das andere Kolloid, so wird es dessen Beständigkeit erhöhen, es wird eine schützende Wirkung ausüben. Als Schutzkolloide kommen in anbetracht der geringen Beständigkeit ihrer Lösungen die irreversibelen Kolloide weniger in Frage, wenngleich in einem der bekanntesten Beispiele, dem Cassiusschen Goldpurpur, ein irreversibeles Kolloid, die Zinnsäure, als Schutzkolloid wirkt, die Hauptrolle als Schutzkolloide spielen vielmehr die reversibelen Kolloide; die präparative Kolloidchemie bietet zahlreiche Beispiele dafür. Als Maß für die Wirkung von Schutzkolloiden, die von Zsigmondy am Beispiele des kolloidalen Goldes studiert worden ist, hat dieser Autor die als Goldzahl bezeichnete Menge des Schutzkolloids angesehen, die gerade erforderlich ist, um bei 10 ccm eines bestimmten Goldsols mit einem Gehalt von 0,5 bis 0,6 mg Gold im Kubikzentimeter den der Fällung vorangehenden Farbumschlag von rot in blau durch einen Kubikzentimeter einer etwa doppelt normalen Kochsalzlösung zu verhindern. Die folgende Tabelle gibt einige der von Zsigmondy erhaltenen Daten wieder:

Schutzkolloid	Goldzahl in mg
Gelatine	0,005
Kasein	0,01
Eieralbumin	0,1 bis 0,2
Gummi arabicum	0,15 bis 0,25
Oelsaures Natrium	0,4 bis 1
Tragantgummi	etwa 2
Dextrin	10 bis 20
Kartoffelstärke	25

Wie geringe Mengen eines reversibelen Schutzkolloids unter Umständen genügen können, um ein irreversibeles Kolloid reversibel zu machen, beweist ein von Paal dargestelltes Silbersol mit Lysalbinsäure als Schutzkolloid, dessen Silbergehalt sich auf 93% belief.

3f) Der Vorgang der Koagulation bei kolloidalen Lösungen. Nachdem die Bedingungen, unter denen die Koagulation kolloidaler Lösungen erfolgt, kurz skizziert worden sind, sei einiges Wenige über den Vorgang selbst gesagt. Die Koagulation beruht stets auf einer so weit gehenden Vergrößerung der dispersen Teilchen, daß diese sich nicht mehr in dem Dispergens schwebend zu erhalten vermögen. Diese Teilchenvergrößerung kann in zweifacher Weise erfolgen: einerseits können die Einzelteilchen selbst ähnlich wie die Kristalle in einer übersättigten Lösung wachsen, und andererseits können sie sich unter Erhaltung ihrer Individualität zu größeren Teilchenkomplexen vereinigen. Eine allgemeine Regel, welche Möglichkeit von beiden in einem konkreten Falle zutrifft, läßt sich zurzeit noch nicht angeben. Bei den echten Suspensionen, zu denen z. B. auch die Bakterien zu rechnen sind, die durch Agglutine ausgeflockt werden, dürfte wohl allein „Koagulation durch Komplexbildung" in Frage kommen, und nach der bereits mehrfach hervorgehobenen Analogie, die zwischen den echten Suspensionen und den irreversibelen Kolloiden besteht, dürfte auch bei diesen die Koagulation wesentlich auf

Komplexbildung beruhen, und in der Tat liegen denn auch bei zwei näher studierten irreversibelen Kolloiden, dem kolloidalen Golde und der kolloidalen Zinnsäure triftige Gründe zur Annahme gerade dieses Koagulationsmechanismus vor. Die „Koagulation durch Teilchenwachstum" hingegen dürfte, wie sich aus den engen Beziehungen zwischen den Kristalloiden und den reversibelen Kolloiden schließen läßt, wesentlich für diese in Betracht zu ziehen sein, indessen bedarf es noch zahlreicher Untersuchungen, um den möglicherweise auch von den Versuchsbedingungen abhängigen Sachverhalt in Einzelfällen aufzuklären.

Mit der Brownschen Bewegung hat der Koagulationsvorgang nach den bisher vorliegenden Untersuchungen direkt nichts zu tun: Koagulation tritt nicht ein, weil die Brownsche Bewegung schwächer wird, sondern die Brownsche Bewegung wird schwächer, weil die Teilchen infolge des Koagulationsvorganges größer werden.

Von wesentlicher Bedeutung ist aber die elektrische Ladung der Teilchen. Die Unbeständigkeit der Lösungen hat ein Maximum im isoelektrischen Punkt, mag die Neutralisation der Teilchenladung nun durch Adsorption von Ionen oder von anderen kolloidalen Komplexen verursacht sein. Diese Tatsache erklärt auch den weiter oben bereits erwähnten Schwellenwert bei der Kolloidfällung durch Elektrolytzusatz, sowie die Erscheinungen bei der gegenseitigen Ausfällung von Kolloiden. Damit Fällung eintritt, muß zunächst die Eigenladung der Kolloidteilchen durch Adsorption neutralisiert werden; dies aber kann nur geschehen, wenn genug elektrisch geladene Teilchen (Ionen oder Kolloidteilchen) zur Neutralisation vorhanden sind.

3g) Die Gele. α) Allgemeines. Unter den äußeren Erscheinungsformen der Gele kommen in der Hauptsache zwei Grenztypen in Betracht: Das Kolloid bildet nach der Koagulation, wie etwa eine durch Temperaturerniedrigung gelatinierte Gelatinelösung, eine in sich zusammenhängende, mehr oder minder feste Masse, eine Gallerte, oder aber es scheidet sich in einzelnen Flocken ab, wie es etwa eine kolloidale Goldlösung bei der Ausfällung tut. Welche der beiden Formen auftritt, hängt nicht nur von der Natur des Kolloids, sondern wesentlich auch von den äußeren Umständen ab, unter denen die Koagulation erfolgt.

Die Struktur der Gele ist von vielen Forschern eingehend studiert worden. Zahlreiche mikroskopische Untersuchungen insbesondere von Bütschli und von Quincke weisen darauf hin, daß es sich in vielen Fällen um zellen- oder wabenartige Gebilde handelt, bei denen die Wände der Zellen von dem koagulierten Kolloid gebildet sind, während ihr Inneres von der Flüssigkeit erfüllt wird, die vor der Koagulation der Lösung als Dispergens gedient hat. Einwandfrei erscheint allerdings für viele Gele die Wabenstruktur nicht erwiesen, denn vielfach müssen, um die ohne weiteres nicht sichtbaren Waben sichtbar zu machen, Eingriffe in das System vorgenommen werden, durch die, wie vor allen Dingen W. Pauli betont hat, die Waben überhaupt erst erzeugt werden. Außerdem hat Zsigmondy am Gel der Kieselsäure neuerdings nachgewiesen, daß dort „Zellen" allerdings vorhanden sind, aber nicht Zellen im eigentlichen Sinn, d. h. von Flüssigkeit erfüllte Hohlräume mit mehr oder minder festen Wänden, sondern Luftbläschen in einem sonst amikroskopischen System. Die Frage der Zellenstruktur bedarf also, bevor sie als erledigt angesehen werden kann, von Fall zu Fall noch einer näheren Untersuchung.

Unter den Eigenschaften der Gallerten ist die wichtigste ihre Fähigkeit, das Dispergens, aus dem sie sich abgeschieden haben, in der Regel Wasser, festzuhalten oder, nachdem es ihnen entzogen worden ist, wieder aufzunehmen. Nach den bei der Wasserabgabe und -wiederaufnahme eintretenden Erscheinungen lassen sich die Gele in zwei Gruppen einteilen, die quellbaren Gele, zu denen hauptsächlich die Gele organischen Ursprungs, also die Gele der reversibelen Kolloide gehören, und die nichtquellbaren Gele, deren typische Vertreter irreversibele Kolloide anorganischen Ursprunges sind.

β) Die quellbaren Gele. Die Quellung, ein vollkommen reversibeler Vorgang, beruht darauf, daß ein Gel, z. B. eine Gelatinegallerte, in feuchter Luft oder bei Berührung mit flüssigem Wasser spontan unter oft recht erheblicher Volumvermehrung Wasser bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes aufnimmt. Zweifellos handelt es sich hierbei um verschiedene Einzelerscheinungen, von denen (wenn man von der Möglichkeit chemischer Reaktionen absieht, wie eine solche z. B. bei der ebenfalls unter starker Volumvermehrung erfolgenden Hydratation des Gypses vorliegt) einerseits Kapillarwirkungen und andererseits reine Adsorption in Betracht kommen — so liegen die Dinge z. B. bei dem Kieselsäuregel, das weiterhin besprochen werden wird — und die sich bei der Untersuchung bislang kaum voneinander trennen lassen. Die bei der Quellung eintretende Volumvermehrung hat, wenn das dem Gel zur Verfügung stehende Volumen beschränkt ist, als Aequivalent einen sehr erheblichen Druck zur Folge, über dessen Wirkungen in der biologischen, insbesondere der pflanzenphysiologischen Literatur zahl-

reiche Mitteilungen vorliegen, über dessen Größe aber, da die Messung sehr beträchtliche Schwierigkeiten bietet, nicht viel bekannt ist. Mit der Quellung ist eine bedeutende Wärmeentwickelung verbunden; so entwickelte z. B. nach den Bestimmungen von Wiedemann und Lüdeking ein Gramm Gelatine, Stärke oder Gummi arabicum bei der Quellung bei Zimmertemperatur eine Wärmemenge von 5 bis 10 kleinen Kalorien, jedoch hängt nach Versuchen von Rodewald die entwickelte Wärmemenge in sehr hohem Grade von dem vor Beginn der Quellung schon vorhandenen, praktisch niemals fehlenden Wassergehalt des Gels ab. Die Quellungsgeschwindigkeit v scheint dem einfachen Gesetze zu gehorchen, daß

$$v = k(W - w)$$

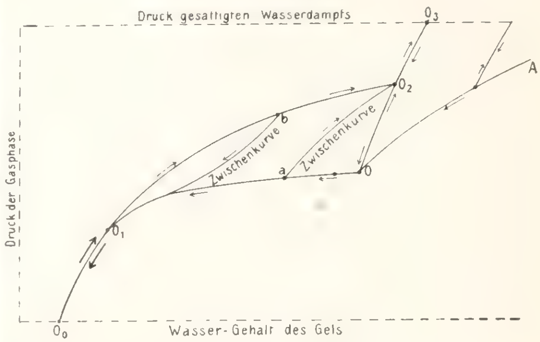
ist, wenn man mit k eine Konstante, mit W die maximale Wassermenge, die das Gel unter den Versuchsbedingungen aufzunehmen imstande ist, und mit w die bereits aufgenommene Wassermenge, mit (W—w) also die Entfernung des im Quellen begriffenen Systems vom Quellungsgleichgewichte bezeichnet; dieses Gesetz gilt aber natürlich nur dann, wenn alle Teile des Gels mit Wasser oder Wasserdampf in direkter Berührung sind, also nicht für größere Gelklumpen, bei denen ja die Wasseraufnahme eine vorhergehende Diffusion des Wassers durch die Masse des Gels in das Innere voraussetzt.

Von den äußeren Faktoren, die auf die Quellung von Einfluß sind, spielt die wichtigste Rolle der Elektrolytgehalt des Wassers. Manche Elektrolyte begünstigen, andere stören die Quellung, und zwar dürfte der allgemeine Satz gelten, daß alle Stoffe, die das Gelatinieren eines Kolloids begünstigen, die Quellung benachteiligen und umgekehrt alle Stoffe, die das Gelatinieren benachteiligen, die Quellung erleichtern. Quellung ist in der Tat wohl nichts anderes als beginnende Peptisation oder Lösung des Kolloids.

γ) Die nicht quellbaren Gele. Ein wesentlich anderes Bild als die quellbaren bieten die nichtquellbaren Gele, unter denen die wichtigsten die anorganischen Hydroxyde sind und über die insbesondere durch die geduldigen Untersuchungen von van Bemmelen Aufklärung geschaffen worden ist.

Als Beispiel seien die Ergebnisse wiedergegeben, die van Bemmelen am wasserhaltigen Gel der Kieselsäure gewonnen hat, die aber in ihren Hauptzügen mutatis mutandis auch für die anderen bisher untersuchten anorganischen Gele Geltung haben. Der allgemeine Gang der Entwässerung und der Wiederwässerung ist im einzelnen je nach der Vorgeschichte des Gels verschieden, im allgemeinen aber spielen sich die Vorgänge nach dem in dem nebenstehenden Diagramm gegebenen Schema ab. In dem Diagramm gibt die Abszisse den Wassergehalt des Gels, die Ordinate den Dampfdruck an, den das in dem Gel enthaltene Wasser besitzt; die Pfeile zeigen die Richtung an, in der die Kurven allein durchlaufen werden können.

Geht man von einem aus wässeriger Lösung gefällten, also feuchten Gel aus und entwässert es allmählich, so beobachtet man,



daß die Austrocknung des Gels längs der Kurve AO stattfindet. Bei Passierung des Punktes O, des Umwandlungspunktes, wird das vorher klare Gel plötzlich trübe, wird dann aber, wenn es auf dem Wege OO_1 weiter eintrocknet, allmählich wieder klar und durchsichtig. Das Volumen des Gels nimmt bis O entsprechend der Menge des verdunstenden Wassers ab, bleibt aber von O ab in der Regel konstant. Im Punkte O_0 ist der Wasserdampfdruck des Gels, obwohl es noch einen kleinen Wassergehalt besitzt, gleich Null. Bringt man das Gel, nachdem man es bis O_0 ausgetrocknet hat, wieder in Räume von höherem Wasserdampfdruck, so nimmt es zunächst das Wasser längs des Kurvenstückes O_0O_1 wieder auf; dieses Kurvenstück kann also sowohl in Richtung der Wasserabgabe wie der Wasseraufnahme durchlaufen werden, es ist vollkommen reversibel. Erhöht man den Wasserdampfdruck in dem Raume, in dem sich das Gel befindet, noch weiter über den dem Punkte O_1 entsprechenden Grad hinaus, so findet zwar noch eine weitere Aufnahme von Wasser durch das Gel statt, aber die Wassermenge, die das Gel bei gegebenem Dampfdruck aufnimmt, ist jetzt, bei der Wiederwässerung, geringer als die Wassermenge, die das Gel bei der Entwässerung festgehalten hatte: Die Kurve O_1O_2 zeigt, daß gleicher Wassergehalt des Gels, d. h. gleiche Abszissenlänge bei der Wiederwässerung einem höheren Dampfdrucke des Wassers entspricht als bei der Entwässerung. Bei O_2 erleidet die Kurve einen Knick nach O_3 hin, d. h. von diesem Punkte ab erfolgt die Aufnahme des Wassers durch das Gel noch schwerer als vorher. Entwässert man

nun von O_3 kommend das Gel abermals, so gelangt man bei Ueberschreitung von O_2 nicht auf die Wiederwässerungskurve O_1O_2 zurück, sondern geht auf ebenfalls vollkommen reversibelem Wege glatt hinunter nach O. Von O ab folgt man bei der weiteren Entwässerung wie vorher der nicht reversibelen Kurve OO_1. Erhöht man nun, während sich das System bei der weiteren Entwässerung noch zwischen O und O_1 befindet, den Wasserdampfdruck, so findet wieder Aufnahme von Wasser statt, aber nicht längs der Kurve OO_1, denn diese ist ja nicht reversibel, sondern längs einer in O_2 mündenden Zwischenkurve aO_2. Unterbricht man andererseits auf der Kurve O_1O_2 — etwa bei b — die Wiederwässerung, indem man den Dampfdruck, unter dem das Gel steht, plötzlich erniedrigt, so gelangt man wieder auf einer Zwischenkurve auf OO_1 zurück.

Eine in jeder Hinsicht befriedigende Theorie dieser komplizierten Vorgänge, die von van Bemmelen wegen der Aehnlichkeit der Kurve mit der Hysteresisschleife bei der Magnetisierung verglichen worden ist, existiert zurzeit nicht. Umfassende Untersuchungen von Bütschli schienen darauf hinzuweisen, daß die Gele eine Wabenstruktur hätten, und auf Grund der Annahme der Wabenstruktur hat van Bemmelen eine Theorie der beschriebenen Erscheinungen ausgearbeitet, die sich im wesentlichen auf den Unterschied des in den Kapillaren des Wabensystems mechanisch festgehaltenen von dem in den festen Zwischenwänden selbst enthaltenen Wasser gründet. Diese Theorie ist indessen in dieser Form ohne weiteres nach einer neueren Untersuchung von Zsigmondy nicht aufrecht zu erhalten: Selbst im Ultramikroskop erscheinen die Kieselsäuregele vollkommen homogen, und die „Waben", die sich im Mikroskop unter bestimmten Versuchsbedingungen erkennen lassen, sind als Gasbläschen aufzufassen, die sich in dem amikroskopischen System Kieselsäure-Wasser bilden. Ueber die Struktur des Gels sagen also die mikroskopischen Beobachtungen nichts Bestimmtes aus, das Wabensystem muß, wenn es überhaupt vorhanden ist, wesentlich feiner sein. Nach Zsigmondy dürfte etwa folgende, auf die Grundgesetze der Kapillarität gegründete Vorstellung der Wirklichkeit nahe kommen: Ein Gel besteht aus einem amikroskopischen Porensystem, dessen Wände von dem Kolloid gebildet werden und in dessen Innerem die vor der Koagulation als Dispergens dienende Flüssigkeit enthalten ist. Beim Austrocknen geht zunächst das dem Gel äußerlich anhaftende Wasser fort, und gleichzeitig nimmt das Volumen des Gels ab. Die allmähliche Austrocknung hat eine Verfestigung der anfangs weichen und nachgiebigen Wände zur Folge, und sobald diese Verfestigung einen bestimmten Grad erreicht hat, vermag das Gel sich bei weiterem Austrocknen nicht mehr zusammenzuziehen, sein Volumen und seine Porenweite bleibt konstant, ein Zustand, der bei Passierung des Punktes O erreicht wird. Auf dieses System lassen sich nun die Gesetze der Kapillarität anwenden. Die weitere Austrocknung bedeutet eine Entfernung des Wassers aus den Poren, also einen Aufwand von Arbeit gegen die Kapillarkräfte, d. h. sie geht in wesentlich verlangsamtem Tempo vor sich. Indessen erfolgt das Austrocknen nicht, wie man zunächst anzunehmen geneigt sein möchte, von außen nach innen, sondern, wie sich übereinstimmend aus den Untersuchungen von Bütschli, van Bemmelen und Zsigmondy ergibt, derart, „daß flüssigkeitsfreie Hohlräume im Inneren entstehen, und zwar gleichzeitig an vielen Stellen", wodurch das mikroskopisch sichtbare Wabensystem vorgetäuscht wird. Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Bei Durchgang durch den Punkt O des Diagramms bildet das Wasser in den Poren des Gels gegen die Gasphase konkav gekrümmte Menisken. Da Menisken von der angegebenen Form eine Zugwirkung ausüben, wie man ja auch am Aufstiege von Flüssigkeiten in kapillaren Röhren erkennen kann, und diese Zugwirkung in dem vorliegenden Falle bei der ungeheuren Feinheit der Kapillaren sehr groß ist, so wird auf die Flüssigkeit im Inneren des Gels eine außerordentlich starke Zugwirkung ausgeübt, die Flüssigkeit zerreißt, es bilden sich mit Luft gefüllte Hohlräume — das Gel enthält im Inneren beträchtliche Mengen von Luft, die bei Druckentlastung zu Bläschenbildung Veranlassung geben — und es entsteht das Pseudowabensystem. Bei O sind die Poren im wesentlichen leer, die weitere Wasserentziehung verläuft reversibel nach den Gesetzen der ja auch reversibelen Adsorption. Daß die Wasseraufnahme nach der Austrocknung von O ab, also dann, wenn es sich um die Wiederfüllung der Poren handelt, nicht längs der Kurve OO_1, sondern schwächer längs O_1O_2 erfolgt, findet seine Erklärung in der bekannten Erfahrung, daß das Wasser in noch nicht benetzten Röhren nicht so hoch aufsteigt wie in benetzten, und bei dem Anstieg in jenen einen Meniskus von größerem Krümmungsradius ausbildet als in diesen; einem größeren Krümmungsradius aber entspricht ein höherer Dampfdruck. Wegen der Einzelheiten der Ent- und Wiederwässerungskurve, für die sich eindeutige Erklärungen zurzeit noch nicht geben lassen, sei auf die Originalarbeit von Zsigmondy in der Zeitschrift für anorganische Chemie (Bd. 71, S. 356) verwiesen.

Literatur. *Es gibt in deutscher Sprache vier große Lehrbücher über die dispersen Systeme:* ***A. Müller,*** *Allgemeine Chemie der Kolloide. Leipzig 1907. —* ***H. Freundlich,*** *Kapillarchemie. Leipzig 1909. —* ***Wo. Ostwald,*** *Grundriß der Kolloidchemie. Erste Hälfte. Dresden 1911. Die zweite Hälfte ist im Erscheinen begriffen. —* ***R. Zsigmondy,*** *Kolloidchemie, Leipzig 1912. — Eine eingehende Darstellung der wichtigen Einstein - v. Smoluchowskischen Theorie in möglichst leichtverständlicher Form findet man bei* ***W. Mecklenburg,*** *Die experimentelle Grundlegung der Atomistik. Jena 1910. — Eine kurze Uebersicht über die praktische Bedeutung der Lehre von den dispersen Systemen gibt die kleine Schrift von* ***K. Arndt,*** *Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. Dresden 1911. — Außerdem erscheinen im Verlage von Theodor Steinkopff in Dresden zwei der Kolloidchemie gewidmete Zeitschriften, beide unter der Redaktion von* ***Wo. Ostwald,*** *nämlich die „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide" („Kolloid-Zeitschrift"), die hauptsächlich kleinere Arbeiten bringt und eine unter der Redaktion von* ***A. Lottermoser*** *stehende Referatenabteilung enthält, und die „Kolloidchemischen Beihefte", die diejenigen größeren Abhandlungen bringt, die für die Kolloid-Zeitschrift zu umfangreich sind.*

W. Mecklenburg.

Disperse Gebilde.

Präparativer Teil.

1. Begriff und Abgrenzung. 2. Allgemeine Darstellungsmethoden. 3. Spezielle Bildungs-, Beständigkeitsbedingungen und Eigenschaften von a) Nebeln (Dispersionsmittel gasförmig, disperse Phase flüssig). b) Rauch (Dispergens gasförmig, Dispersum fest). c) Schäume (Dispergens flüssig, Dispersum gasförmig). d) Emulsionen und Suspensionen (Dispergens flüssig, Dispersum flüssig bezw. fest): α) Kolloide Lösungen. β) Gele. e) Systeme mit festem Dispergens und gasförmigem, flüssigem oder festem Dispersum.

1. **Begriff und Abgrenzung.** Die Entwickelung der kinetischen Theorie hat dahin geführt, die Existenz vollkommen homogener Systeme im strengsten Sinne des Wortes, also eine kontinuierliche Erfüllung des Raumes mit Materie zu verneinen. Denn die Gesetzmäßigkeiten der zunächst hypothetischen Bewegungen der ebenso hypothetischen Gasmoleküle, die die kinetische Gastheorie annimmt, sind gültig befunden worden für die mit dem Ultramikroskope wahrnehmbaren Bewegungen von Teilchen, die in einem flüssigen oder gasförmigen Medium schweben. Im weitesten Sinne des Wortes ist deshalb jede Materie ein disperses System, aber wenn man den leeren Raum nicht als selbständige Phase betrachtet, so kann man den Begriff „disperse Systeme" enger fassen und als zweiphasige Systeme definieren, welche sich in einer besonders großen, nicht in sich zusammenhängenden Oberfläche berühren. Damit scheiden aus dem engeren Begriffe der dispersen Systeme die Gase, Flüssigkeiten und gasförmigen, flüssigen und festen Lösungen aus, wenn auch ausdrücklich darauf hingewiesen werden muß, daß diese als disperse Systeme im weiteren Sinne des Wortes, auch molekulardisperse Systeme genannt, angesehen und als Grenzfälle auf der einen Seite betrachtet werden müssen, die keine scharfe Grenze von den dispersen Systemen im engeren Sinne scheidet.

Im allgemeinen kann bei den letzteren natürlich die Grenzfläche, die die beiden Phasen voneinander trennt, sehr verschiedene Größe besitzen, die Systeme haben verschiedenen Dispersitätsgrad. Es wird je nach der Größe dieser Grenzfläche der Energieinhalt des Systems verschieden groß sein, ein molekulardisperses System besitzt demnach den größten, ein System aus zwei Phasen mit der kleinsten Grenzfläche zwischen den Phasen den kleinsten Energieinhalt. Es erfordert die Vergrößerung der Grenzfläche demnach eine Energiezufuhr. Das ist aber zugleich der eine Weg, um disperse Systeme darzustellen. Aber auch ein im entgegengesetzten Sinne laufender Weg führt zu demselben Ziele.

2. **Allgemeine Darstellungsmethoden.** Hiernach kann man die Darstellungsmethoden disperser Systeme im engeren Sinne mit einer enorm großen Grenzfläche zwischen den beiden Phasen in zwei grundsätzlich verschiedene Gruppen einteilen, die Kondensations- und die Dispersionsmethoden. Von diesen Systemen mit enorm gesteigerter Grenzfläche soll im folgenden fast ausschließlich die Rede sein, da nur sie besonderes Interesse darbieten. Sie sollen als disperse Systeme schlechthin bezeichnet werden. Sind über den Dispersitätsgrad besondere Bemerkungen zu machen, so wird dies an dem entsprechenden Orte ausdrücklich hervorgehoben werden. Bei den Kondensationsmethoden geht man von einem molekulardispersen Gebilde aus und bringt durch Vorgänge chemischer oder physikalischer Art die Moleküle zum Zusammentritt zu Molekularkomplexen, sorgt aber dafür, daß nicht Einwirkungen sekundärer Natur den Kondensationsprozeß so weit fortschreiten machen, daß grobdisperse Gebilde, die schon mit dem Mikroskop oder gar mit unbewaffnetem Auge als heterogene zweiphasige Gebilde erkannt werden können, entstehen. Nach Ostwalds Gesetz der Reaktionsstufen ist dieses Verfahren auch durchaus verständlich; denn zuerst tritt stets der unbeständigere Zustand in die Erscheinung, und durch die erwähnten besonde-

ren Maßnahmen ist es möglich, diesen zu konservieren, oder doch wenigstens den Umwandlungsvorgang in beständigere Zustände, hier die weitere Kondensation so bedeutend zu verlangsamen, daß die dispersen Systeme praktisch wenigstens vollkommen beständig erscheinen. Es wird sich ergeben, worauf von Weimarn zuerst hingewiesen hat, daß Uebersättigung und Unterkühlung für die Kondensationsmethoden grundlegende Ursachen des dispersen Zustandes der Materie sind.

Die Dispersionsmethoden schlagen den umgekehrten Weg ein. Man geht von grobdispersen Gebilden aus und verkleinert die Molekularkomplexe durch Eingriffe chemischer oder physikalischer Art möglichst weitgehend, wobei abermals für die Abwesenheit von Faktoren zu sorgen ist, die eine rückläufige Kondensation bewirken würden. Selbstverständlich darf die Dispersion nicht so weit gehen, daß molekulardisperse Gebilde, die man ja gemeinhin als homogen, d. h. einphasig, betrachtet, also gasförmige, flüssige oder feste Lösungen resultieren; denn das würde gegen die Voraussetzung der Darstellung disperser Systeme im engeren Sinne sein.

Daß die dispersen Systeme mit großem Dispersitätsgrade eine große Beständigkeit besitzen und daß die beiden Phasen nicht eine räumliche Trennung entsprechend der Verschiedenheit ihrer Dichte erfahren, hat seinen Grund einmal in der Brownschen Molekularbewegung der dispersen Phase und zweitens in dem Vorhandensein von Kräften, welche dem oberflächenverkleinernden Streben der Oberflächenspannung entgegen wirken. Bei Systemen mit kleinem Dispersitätsgrade fehlen diese Wirkungen, deshalb treten in ihnen auch alsbald räumliche Trennung der Phasen nach den Dichteunterschieden ein. Einige Beispiele sollen das Gesagte erläutern. Ein in einer Flüssigkeit durch eine Ionenreaktion entstandener fester Niederschlag setzt sich schnell zu Boden, eine durch eine Zerstäuberdüse in einem Gasraume zerteilte Flüssigkeit sammelt sich alsbald in sichtbaren Tropfen an. Verhindert man aber die Kondensation des festen Stoffes in der Flüssigkeit zu einem sichtbaren Niederschlage, so erkennt man auch nach langer Aufbewahrung meist keine Aenderung des Systems. Weiter ist ein Nebel, welcher eine ungeheuer große Zahl minimaler Flüssigkeitströpfchen in einem Gase enthält, so beständig, daß er meist nicht einmal durch Durchleiten des Gases durch eine Flüssigkeit zu zerstören ist.

Die Einteilung der dispersen Systeme soll nach der Formart der dieselben bildenden Phasen erfolgen, dieselbe ist in dem Artikel „Disperse Systeme, allgemeiner Teil“ gegeben.

Da disperse Systeme im engeren Sinne mit zwei gasförmigen Phasen nicht bekannt sind, so ist zu beginnen mit dem Systeme, welches eine flüssige disperse Phase (Dispersum) und ein gasförmiges Dispersionsmittel (Dispergens) enthält. Das sind die sogenannten Nebel.

3. Spezielle Bildungs-, Beständigkeitsbedingungen und Eigenschaften von dispersen Systemen. 3a) Nebel (Dispersionsmittel gasförmig, disperse Phase flüssig). Zur Herstellung von Nebeln sind nur Kondensationsmethoden bekannt. Sie entstehen überall dort, wo eine Uebersättigung von Dämpfen plötzlich durch adiabatische Ausdehnung oder Eintritt in eine kältere Umgebung aufgehoben wird, aber nur dann spontan, wenn die Uebersättigung sehr groß ist. Ist das nicht der Fall, so bleibt der metastabile Zustand der Uebersättigung solange bestehen, als keine sekundäre Ursache der Aufhebung desselben hinzutritt. Eine solche sekundäre Ursache ist das Vorhandensein von Kernen, welche als Kondensationsmittelpunkte fungieren. Als Kerne für die Nebelbildung wirken Staubteilchen, Elektrizitätsträger, wie sie durch Kathoden-, Röntgen-, Bequerelstrahlen und ultraviolettes Licht von großer Brechbarkeit geliefert werden, ferner Flammengase, endlich Elektronen, wie sie bei gewissen chemischen Reaktionen ausgesendet werden. Als zweite Ursache kommt in Betracht eine Erhöhung der Uebersättigung durch die Nachbarschaft kalter Körper oder solcher Stoffe, die mit dem zu kondensierenden, also nebelbildenden Stoffe Lösungen von sehr geringem Dampfdrucke geben. Man sieht, daß zur Bildung des dispersen Systems, wie es im Nebel vorliegt, die Kondensation des übersättigten Dampfes an einer möglichst großen Zahl von Punkten unerläßliche Bedingung ist. Und das ist diejenige Bedingung, die bei Bildung sämtlicher disperser Systeme im engeren Sinne nach einer Kondensationsmethode vorhanden sein muß.

Als Ursache der Wirksamkeit von Staubteilchen als Nebelkerne ist die Adsorption des übersättigten Dampfes an den Staubteilchen, die eine starke Erhöhung der Uebersättigung zur Folge hat, anzusehen. Bei den Elektrizitätsträgern kommt zu dieser Adsorption noch der Umstand hinzu, daß die Ladung der Oberflächenspannung entgegenwirkt, den Dampfdruck der Flüssigkeit herabsetzt, also die Kondensation noch mehr begünstigt. Aus dem Gesagten geht hervor, daß diese Kerne sogar erst an ihrer Oberfläche selbst in einem gesättigten oder fast gesättigten Dampf eine Uebersättigung, die unmittelbar zur Kondensation führt, erzeugen.

Daß Nebel wie alle dispersen Gebilde im engeren Sinne das Tyndallphänomen zeigen, geht schon aus dem allgemeinen Teil hervor. Nebel mit sehr großem Dispersitätsgrade haben im durchfallenden Lichte eine rötliche, im seitlich zerstreuten Lichte eine blaue Farbe. Das rührt daher, daß die Strahlen mit kürzester Wellenlänge am stärksten zerstreut werden. Nach einer mathematischen Formulierung von Strutt, die später von Rayleigh erweitert und strenger gestaltet wurde, ist nämlich die Intensität des zerstreuten Lichtes der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Experimentell hat das Bock bestätigen können. Die Unterschiede werden dann für die Strahlen verschiedener Wellenlänge absolut immer kleiner, je gröbere Teilchen der Nebel enthält, ein solcher Nebel hat dann eine weiße Farbe. Mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes hat man aus der Fallgeschwindigkeit der Nebeltröpfchen deren Radius berechnen können. Da hiernach diese Fallgeschwindigkeit proportional dem Quadrate des Radius der Teilchen und proportional dem Dichteunterschied zwischen Dispergens und Dispersum ist, so folgt, daß ein Nebel um so beständiger sein wird, je kleiner die Nebeltröpfchen und je kleiner der erwähnte Dichteunterschied ist. Für die Beständigkeit eines Nebels kommen aber noch andere Faktoren in Frage, insonderheit die elektrische Ladung der Teilchen, doch ist über diese Einflüsse noch wenig bekannt. Sichergestellt ist nur die Beobachtung, daß elektrische Spitzenentladungen offenbar durch ungleich große Beladung der Teilchen diese zum Zusammentreten bringt. Wahrscheinlich rührt auch daher unter anderem die Größe der Regentropfen während eines Gewitters.

3b) Rauch (Dispergens gasförmig, Dispersum fest). Die Bildungsbedingungen für Rauch und Staub sind denen der Nebel ganz analog, nur daß es sich hier um Kondensation zu festen Teilchen handelt. Diese Kondensation kann zustande kommen durch physikalische oder chemische Reaktionen, z. B. elektrische Verdampfung von Metallen, Zusammentreffen von HCl mit NH_3 in einem großen Gasraum usw. Aber auch durch Dispersion kann ein fester Stoff Staub bilden, es braucht hier bloß an Kohlen- und Mehlstaub erinnert zu werden, die auf rein mechanischem Wege entstehen, aber trotzdem sehr beständig sind. Die Beständigkeitsbedingungen sind ganz denen der Nebel analog.

3c) Schäume (Dispergens flüssig, Dispersum gasförmig). Die Schäume, deren disperse Phase ein Gas und deren Dispersionsmittel flüssig ist, sind meist Systeme von so geringem Dispersitätsgrade, daß ihre heterogene Natur schon mit bloßem Auge wahrgenommen wird. Reine Flüssigkeiten bilden niemals Schäume, sondern nur Lösungen von Stoffen, welche die Oberflächenspannung des Lösungsmittels stark herabsetzen und zähe oder gar feste Oberflächenhäutchen bilden. Da die Oberflächenspannung die relativ größte Aenderung durch die ersten kleinen Anteile des gelösten Stoffes erfährt, so genügen oft minimale Mengen eines solchen die Oberflächenspannung erniedrigenden Stoffes, z. B. 3.10^{-7}g Pepton auf eine Oberfläche von 1 qcm, um einen beständigen Schaum durch Bildung fester Oberflächenhäutchen zu erzeugen. Ueber die Beständigkeitsbedingungen der Schäume für sich ist hiermit das Nötige gesagt. Man wird ohne weiteres die Folgerung ziehen können, daß alle Einflüsse, welche die Bildung fester oder zäher Oberflächenhäutchen verhindern, auch die Schaumbildung verhindern müssen. Solche Einflüsse sind die Gegenwart von Stoffen, die die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels selbst stärker herabsetzen, als es die häutchenbildenden Stoffe tun, die diese infolgedessen von der Oberfläche verdrängen, oder die Gegenwart von Substanzen, die wohl nicht die Anreicherung des gelösten Stoffes, aber die Bildung von festen oder zähen Oberflächenschichten durch denselben verhindern. Der erste Fall ist verwirklicht, wenn man zu einer Saponinlösung etwas Isobuttersäure zusetzt, die die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark herabsetzt: dann bildet sich kein haltbarer Schaum. Als Beispiel für den zweiten Fall kann die Hinderung des Schäumens von Saponinlösungen durch Alkoholzusatz angeführt werden.

3d) Emulsionen und Suspensionen (Dispergens flüssig, Dispersum flüssig oder fest). Bei weitem das größte Interesse bieten die dispersen Gebilde mit flüssigem Dispersionsmittel und 1. fester oder 2. flüssiger disperser Phase: die sogenannten kolloiden Lösungen, wenn eine enorm große Oberflächenentwickelung und deshalb scheinbare Homogenität des Systems vorliegt; die Gele, wenn die Grenzfläche zwar groß, aber den bei den kolloiden Lösungen auftretenden gegenüber stark vermindert ist. Diese dispersen Gebilde sind von Wolfgang Ostwald als 1. Suspensions- bezw. 2. Emulsionskolloide bezeichnet worden. Andere Forscher bevorzugen die Bezeichnungen lyophobe und lyophile, d. h. solche Kolloide, die keine bezw. eine besondere Neigung zur Aufnahme des Dispersionsmittels besitzen, die nicht quellbare bezw. die quellbare Gele bilden.

Zu den Suspensionskolloiden gehören viele, wenn nicht die meisten künstlich dargestellten kolloiden Lösungen und Gele, die natürlichen Kolloide sind wohl ohne Ausnahme Emulsionskolloide.

a) Die kolloiden Lösungen. Zur Darstellung kolloider Lösungen dienen wie allgemein zur Erzeugung disperser Gebilde Kondensations- und Dispersionsmethoden.

Die Kondensationsmethoden. Wenn sich ein fester oder flüssiger Stoff aus einer Lösung ausscheiden soll, so muß unbedingt der Ausscheidung eine Uebersättigung der Lösung an diesem Stoffe vorausgehen. Erfolgt dann die Ausscheidung an möglichst vielen Punkten in der Lösung und geht die Kondensation in diesen Punkten vor sich, so erhalten wir, wenn die Kondensation nur soweit fortschreitet, daß die Teilchen ultramikroskopische Größe haben, kolloide Lösungen, bei weiterem Fortschreiten der Kondensation dagegen die Gele.

Man erkennt, daß zwischen kolloiden Lösungen und Gelen durchaus keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede bestehen. Zur Erzielung beider Gebilde werden also zunächst dieselben Grundbedingungen zu erfüllen sein, nur kommen bei der Darstellung kolloider Lösungen noch eine Reihe Bedingungen hinzu, welche erfüllt werden müssen, um den Kondensationsprozeß im geeigneten Momente aufzuhalten oder wenigstens ungeheuer zu verlangsamen.

Die Grundbedingungen zur Darstellung von Kolloiden durch Kondensation sind folgende: die disperse Phase muß im Dispersionsmittel eine möglichst geringe Löslichkeit besitzen (eine Bedingung, die übrigens auch bei den Dispersionsmethoden erfüllt sein muß). Chlornatrium wird z. B. niemals eine wässerige kolloide Lösung, ein sogenanntes Hydrosol, und auch kein Hydrogel bilden können. Weiter muß die Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes, der als disperse Phase auftreten soll, möglichst groß sein, eine Bedingung, die in den meisten Fällen bei schwer löslichen, durch Ionenreaktionen entstehenden Stoffen erfüllt ist, wenn man nicht besondere Vorkehrungen (Membranbildung) trifft, daß nur eine ganz langsame Herandiffusion des einen der beiden Ionen zum anderen, mit dem es reagiert, stattfinden kann. In diesem Falle bildet sich nämlich der schwerlösliche Stoff in sichtbaren Kristallen. Soll der schwerlösliche Stoff als kolloide Lösung auftreten, so kommt noch die Sonderbedingung hinzu, daß außerdem bestimmte Konzentrationen einzuhalten sind, die von der Natur des Stoffes abhängig sind. In der Regel dürfen diese Konzentrationen nur klein sein. Verwendet man Ionenreaktionen zur Darstellung kolloider Lösungen, speziell von Hydrosolen, so muß außerdem stets eines der reagierenden Ionen im Ueberschusse verbleiben, welches die Natur und den Ladungssinn der entstehenden kolloiden Lösung bedingt. Endlich dürfen sämtliche vorhandenen Ionen nur in Konzentrationen zugegen sein, welche unterhalb des Schwellenwertes ihrer Fällungswirkung liegen, eine Bedingung, die eigentlich schon in der ersten der aufgezählten Sonderbedingungen implizite liegt (siehe im allgemeinen Teil den Abschnitt über den Einfluß von Elektrolyten auf kolloide Lösungen).

Als Beispiel für Ionenreaktionen, durch die kolloide Lösungen entstehen, sind anzuführen die Bildung des Kieselsäuresols durch Eingießen von Wasserglaslösung in verdünnte überschüssige Salzsäure, die analoge Darstellung der Sole von Wolfram- und Molybdänsäure, von Titansäure, sämtlich mit nachfolgender Dialyse, die direkte Darstellung von Arsen- und Antimontrisulfidsol durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Lösungen von Arsentrioxyd bzw. Brechweinstein in kleiner Konzentration, die Dialyse der verschiedenen leicht hydrolysierbaren Nitrate nach W. Biltz usf.

Des näheren auf Einzelheiten einzugehen ist hier nicht der Ort, doch sollen die Verhältnisse an einem besonders durchsichtigen und einfachen Beispiele erläutert werden, sie lassen sich leicht auf andere Hydrosole, welche im Gegensatz zu andern Solen allein durch Ionenreaktionen entstehen, übertragen. Das Hydrosol des Jodsilbers entsteht durch Reaktion von Jodkalium und Silbernitrat nur dann, wenn die Lösungen dieser Stoffe bestimmte Konzentrationen nicht überschreiten und wenn entweder Jodion oder Silberion im Ueberschusse bleibt. Im ersten Falle hat das entstehende Jodsilbersol negativen Ladungssinn, da das für die Hydrosolbildung maßgebende Ion negativ geladen ist, die Lösungen dürfen höchstens $^1/_6$ normal sein. Im zweiten Falle ist das Sol positiv geladen, da das Silberion das hydrosolbildende ist, hier dürfen die reagierenden Lösungen höchstens $^1/_{20}$ normal sein. Sicher rührt diese ladungerteilende Funktion der hydrosolbildenden Ionen daher, daß dieselben vom Kolloid stärker adsorbiert werden, als die übrigen gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Ionen, vor allen Dingen stärker als die entgegengesetzt geladenen Ionen. Als weitere Kondensationsmethoden, die auf chemischen Reaktionen beruhen, kommen die Darstellungen der Metallhydrosole durch Reduktion von Metallsalzen in stark verdünnten Lösungen in Betracht. Man verwendet hier meist Lösungen komplexer Metallsalze, um die Konzentration der in der Regel mehrwertigen Metallionen, die auf die in diesem Falle negativ geladenen Hydrosole einmal wegen ihrer Mehrwertigkeit, dann aber auch wegen ihrer besonders starken Adsorbierbarkeit eine starke Fällungswirkung ausüben würden, auf ein möglichst geringes Maß herabzudrücken. So benutzt

man sehr verdünnte Lösungen von Auri- oder Platichlorwasserstoffsäure oder von deren Natriumsalzen und behandelt sie mit gleichfalls stark verdünnten Lösungen von Reduktionsmitteln wie Formaldehyd, Hydrazinhydrat und dergleichen. Dabei machte Zsigmondy die wichtige Beobachtung, daß zwar für sich in solchen mit Reduktionsmitteln versetzten Metallsalzlösungen die Reduktion lange Zeit auf sich warten läßt, namentlich wenn sämtliche Lösungen ganz frei von fremden Kolloiden sind, daß man aber die Reaktion sofort auslösen kann, wenn man schon fertig gebildetes Hydrosol dem Reduktionsgemische zusetzt. Dabei scheidet sich aus dem Reduktionsgemisch das Metall nur an den hineingebrachten Metallteilchen ab, da Hydrosole mit um so gröberen Teilchen entstehen, je geringere Mengen fertig gebildeten Hydrosoles zugesetzt wurden. Die Teilchen des fertigen Hydrosoles wirken also recht eigentlich genau so wie bei der Nebelbildung als Keime, welche den metastabilen Zustand der Uebersättigung vernichten. Und es ist diese Wirkung der Metallkeime vor der Hand nicht zu unterscheiden von der Wirkung von Kristallkeimen, welche die Kristallisation in einer übersättigten Lösung oder einer überkalteten Schmelze auslösen. Dieser Versuch bildet deshalb auch die kräftigste Stütze der Theorie von Weimarns, welcher die Existenz eines amorphen Zustandes leugnet und die Allgemeinheit des kristallinischen Zustandes der Materie, gleichviel in welcher Formart sie vorliegt, annimmt.

Die Reduktion der Metallsalze stellt sich als nichts anderes als eine Abgabe von positiven Ladungen durch die Metallkationen dar. Diese Entziehung positiver Ladungen kann aber auch auf elektrolytischem Wege durch die Kathode erfolgen und wird in der Technik bekanntlich in ausgiebigster Weise zur Gewinnung kompakten Metalles angewendet. Die Aufgabe ist im vorliegenden Falle also die, die Ladungsentziehung an einer möglichst großen Zahl von Punkten zu vollziehen und einer bis zu kompaktem Metall fortschreitenden Kondensation vorzubeugen. Dieser Aufgabe ist zuerst Billiter gerecht worden, indem er sehr verdünnte Lösungen (0,003 bis 0,004fach normale) von Silber-, bezw. Merkuronitrat mit sehr kleiner Kathodenstromdichte bei ziemlich hoher Spannung (220 Volt) elektrolysierte. Es entstehen dabei bräunlich gefärbte Flüssigkeiten, welche die Hydrosole des Silbers bezw. Quecksilbers enthalten.

Weitere elektrolytische Gewinnungen von Elementarsolen sind von E. Müller und seinen Schülern durchgeführt worden. Es gelingt langsam schon bei geringer Spannung, schneller bei höherer an einer Kathode, die aus Tellur oder einem teilweise mit Selen bezw. Schwefel überzogenem Platinbleche besteht, diese Elemente in Hydrosole durch Elektrolyse in reinem Wasser oder schwacher Alkalilauge überzuführen. Beim Tellur ist nach Müllers quantitativen Untersuchungen der Vorgang so zu erklären, daß in der Hauptsache dieses einwertig in Lösung geht nach der Formel $2Te + 2\ominus = 2Te'$, und daß dann in der Lösung dieses einwertige Anion in elementares Tellur und zweiwertiges Tellurion zerfällt nach: $2Te' = Te + Te''$. Beim Schwefel und Selen verläuft die Reaktion höchst wahrscheinlich ganz analog.

Die letzte zu erwähnende Kondensationsmethode beruht darauf, daß man eine molekulardisperse Lösung eines Stoffes, die in diesem Falle meist nicht sehr konzentriert sein soll, in ein Dispersionsmittel plötzlich eingießt, welches den gelösten Stoff praktisch nicht löst. Ein Beispiel für diese Methode bildet die Darstellung eines Mastixhydrosoles durch Eingießen einer alkoholischen Mastixlösung in sehr viel Wasser. Diese Methode ist in neuester Zeit von von Weimarn weiter verfolgt worden, er hat so verschiedene Stoffe, darunter einige Elemente im dispersen Zustande als Sole gewonnen. Die Methode beruht darauf, daß die Kondensation an möglichst vielen Punkten einsetzt und dann nur ungemein langsam fortschreitet.

Hierher würde auch die von Lottermoser beobachtete Bildung eines Aetherosols des roten Phosphors durch Belichtung einer ätherischen Lösung des gelben Phosphors mit diffusem Tageslicht zu rechnen sein.

In den aufgezählten Beispielen sind sowohl Suspensionskolloide (Metallsole) als Emulsionskolloide (Kieselsäure) enthalten; die künstlich dargestellten Hydrosole fügen sich aber wohl ausnahmslos den oben dargelegten Gesetzmäßigkeiten mit den quantitativen Unterschieden, daß die Emulsionskolloide in der Regel in höheren Konzentrationen darstellbar sind als die Suspensionskolloide, weil sie beständiger als diese gegen Elektrolytwirkungen sind.

Diese Beständigkeit teilen sie auch den Suspensionskolloiden mit, wenn man sie mit diesen mischt, sie üben auf sie eine Schutzwirkung aus. Man bezeichnet sie deshalb auch als Schutzkolloide und benutzt sie, indem man sie den Lösungen oder einer derselben beimischt, welche zur Erzeugung des Suspensionskolloids dienen. Dann aber kann man bedeutend höhere Konzentrationen anwenden, ja in einigen Fällen ist die Darstellung dieser Sole überhaupt erst durch die Gegenwart eines Schutzkolloides möglich geworden. Bedingung dabei ist nur, daß die vorhandenen Ionen das Schutzkolloid selbst

nicht koagulieren. Zuerst erkannt worden ist diese Schutzwirkung von A. Lottermoser und E. von Meyer am Eiweiß. Später hat sie namentlich Paal ausgiebig benutzt, indem er die durch Alkaliabbau des Eiweißes erhaltenen Produkte verwendete, um eine ganze Reihe von Metallhydrosolen und einige ihrer Salze darzustellen, die zum Teil auch technische Bedeutung erlangt haben. Die Größe der Schutzwirkung kann man nach Zsigmondy durch Bestimmung der Goldzahl ermitteln. Danach haben die kräftigste Schutzwirkung die organischen Emulsionskolloide: Eiweiß und Gelatine, während anorganische Emulsionskolloide, als Kieselsäure usw. eine bedeutend geringere schützende Kraft besitzen, da sie weniger elektrolytbeständig und vor allen Dingen meist irreversibele Kolloide sind.

Die Dispersionsmethoden. Bei den Dispersionsmethoden kann man ebenfalls wie bei den Kondensationsmethoden solche physikalischer und solche chemischer Natur unterscheiden. Die physikalischen Dispersionsmethoden bedienen sich meist des elektrischen Lichtbogens, den man zwischen Elektroden, welche aus dem zu dispergierenden Material hergestellt sind, unter dem Dispersionsmittel spielen läßt. Der erste, der diesen Weg einschlug, war G. Bredig. Er benutzte den Gleichstromlichtbogen, um Metallhydrosole darzustellen. Zu diesem Zwecke wird zwischen Elektroden, bestehend aus 1 bis 2 mm dicken Drähten des zu zerstäubenden Metalles bei einer Bogenspannung von 30 bis 50 Volt und einer Stromstärke von 4 bis 10 Amp. unter möglichst reinem Wasser ein Lichtbogen erzeugt, welcher nur die Kathode zerstäubt, da nur diese an Gewicht abnimmt. Der Vorgang der Zerstäubung ist wohl kaum als eine Verdampfung des Metalles durch den Lichtbogen und Kondensation des Metalldampfes im Dispersionsmittel anzusehen, vielmehr handelt es sich, worauf Wo. Ostwald wohl zuerst ausdrücklich hingewiesen hat, um eine Umwandlung elektrischer Energie in Oberflächenenergie. Nach der Bredigschen Methode läßt sich nur eine beschränkte Anzahl von Metallen, die von The Svedberg als kathodisch weich bezeichnet wurden, in Hydrosole umwandeln, es ist ihm ferner nur gelungen, außer Edelmetallen, wie das Gold und die Platinmetalle, noch das Cadmium zu einem Hydrosol in Leitfähigkeitswasser zu zerstäuben. Annähernd reine Metallsole lassen sich außerdem nach dieser Methode nur in Wasser als Dispersionsmittel darstellen. Der Grund hierfür ist in der starken Erhitzung der Umgebung des Lichtbogens zu suchen, welche leicht zu einer Oxydation der Metalle und einer energischen Zersetzung des Dispersionsmittels führt, welche bei Wasser ja keine schädigende Wirkung, bei organischen Dispersionsmitteln aber eine so starke Beimischung von Kohlenstoff zur Folge hat, daß das entstehende Sol hauptsächlich aus Kohlenstoff oder einem stark kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukt und nur wenig Metall besteht. Fragt man sich aber, ob die nach der Bredigschen Methode dargestellten Hydrosole solche reiner Metalle sind, oder ob auch hier Elektrolytbeimengungen als wesentliche Bestandteile der Hydrosole wie bei den Kondensationsmethoden auftreten, so muß diese Frage bejaht werden. Denn die entstandene kolloide Lösung besitzt eine höhere spezifische Leitfähigkeit als das zur Zerstäubung verwendete Wasser und beim Silberhydrosol kann man direkt einen Elektrolytgehalt durch die alkalische Reaktion nachweisen. Ist somit die Bredigsche Methode nur einer beschränkten Anwendung fähig, so hat The Svedberg das Anwendungsgebiet durch eine kleine Modifikation der Methode bedeutend erweitert. Er verwendete nicht nur zwei Drahtelektroden, sondern brachte zwischen die eigentlichen Elektroden, die am besten aus schwer zerstäubbarem, gut leitendem Material, wie Aluminium, Zink oder Eisen bestanden, das zu zerstäubende Metall in Form von Schnitzeln (z. B. zerschnittene Zinnfolie). Wird nun eine Spannung von 110 Volt beispielsweise angelegt, so bildet sich zwischen den Schnitzeln eine große Zahl von Lichtbogen aus, wobei die Stromstärke weniger als den hundertsten Teil der bei der Bredigschen Anordnung auftretenden beträgt und durch eine parallel geschaltete Kapazität noch weiter herabgedrückt werden kann. Infolgedessen ist die Erhitzung und Zersetzung des Dispersionsmittel minimal. Aber auch diese Form der Zerstäubung mit dem Gleichstromlichtbogen führt nur bei den kathodisch weichen Metallen zur Hydro- oder Organosolbildung. Dagegen ist die zweite von Svedberg ausgearbeitete Methode der oszillatorischen Entladung für die Zerstäubung nicht nur sämtlicher Metalle, sondern überhaupt sämtlicher Stoffe, die nicht dabei einer Zersetzung anheimfallen, anwendbar. Zur Metallzerstäubung in organischen Dispersionsmitteln wird die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 15 cm Schlagweite, welches mit 90 Volt Primärspannung und einem Wehneltunterbrecher betrieben wird, durch eine parallel geschaltete Kapazität (Leydener Flasche oder andere Kondensatoren), mit den Elektroden, zwischen denen das zu zerstäubende Metall in Form von zerschnittenem Draht oder in granuliertem Zustande sich befindet, verbunden. Die ganze Operation kann meist in einer offenen Schale geschehen. Die

Elektroden zerstäuben so gut wie gar nicht, können deshalb aus beliebigem Material, z. B. Eisen, bestehen, zwischen den einzelnen Metallteilen bildet sich wieder eine große Zahl von Lichtbögen aus, durch die die Zerstäubung erfolgt. Zu Messungszwecken verwendete allerdings Svedberg kompakte Metallelektroden, deren Abstand genau regulierbar war, außerdem wurden in den Sedundärstromkreis noch ein regulierbarer Flüssigkeits-, ein Drahtregulier- und ein Induktionswiderstand zur genauen Bestimmung sämtlicher Strombedingungen eingeschalten. Er fand so als die besten Zerstäubungsbedingungen bei geringster Zersetzung des Dispersionsmittels: möglichst große Kapazität, möglichst kleine Selbstinduktion, kleinen Widerstand und kleine Funkenlänge.

Zur Zerstäubung der Alkalimetalle ist noch insofern eine besondere Apparatur notwendig, als das Dispersionsmittel (sehr reiner Aether oder Pentan) vor dem Luftsauerstoff und vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt werden muß. Es wird ein Rundkölbchen mit sehr langem Halse verwendet, in welches ein engeres Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeführt wird. Dieses hat unten nur einige kleine Oeffnungen und trägt außerdem im Innern zwei Platindrähte, zwischen denen das Metall in Form kleiner Kügelchen liegt und welche zur Stromzuführung dienen. Der ganze Apparat kann auch in einem Dewarschen oder Weinholdschen Vakuumgefäß in flüssige Luft gebracht werden, um die Zerstäubung des Alkalimetalles in flüssigem Methan durchzuführen. Im ganzen Gefäß befindet sich das Dispersionsmittel, man leitet erst längere Zeit ganz trockenen Wasserstoff durch, nach Abstellung desselben saugt man die Flüssigkeit im Innern der Zerstäubungsröhre hoch und setzt endlich das Induktorium in Tätigkeit. Zur Zerstäubung sehr schlecht leitender Stoffe endlich verwendet man einen isoliert angebrachten Aluminiumtrichter, welcher Dispersionsmittel und zu zerstäubendes Material aufnimmt und führt in die Mitte ebenfalls isoliert einen Aluminiumdraht als andere Elektrode ein. So konnte z. B. Svedberg amorphen Phosphor zu einem Isobutylalkosol zerstäuben.

Wie oben erwähnt wurde, scheinen für die Beständigkeit der durch elektrische Zerstäubung dargestellten Hydrosole auch gewisse Ionen maßgebend zu sein. Eine solche Vorstellung auch auf die Organosole, wie sie hauptsächlich von Svedberg dargestellt wurden, anzuwenden, stößt auf schier unüberwindliche Schwierigkeiten, wenn auch von Burton ein solcher Versuch unternommen wurde. Doch hat Svedberg am Platinätherosol das sogenannte Gesetz der kleinen Zusätze erkannt, welches folgendermaßen ausgesprochen werden kann. Es besteht für jedes Organosol eine bestimmte kritische Temperatur, oberhalb welcher dasselbe nicht mehr beständig ist; wenn man nun systematisch kleine Zusätze von anderen Stoffen (zum Aether z. B. Wasser) macht, so rückt die kritische Temperatur mit steigendem Zusatz herauf, die Kurve der Abhängigkeit der kritischen Temperatur von dem Zusatz nähert sich asymptotisch der Temperaturachse, das heißt, in ganz reinem Dispersionsmittel entsteht auch bei den tiefsten Temperaturen durch Zerstäubung kein Sol. Dieses Gesetz gilt nur für indifferente Dispersionsmittel, für andere, wie die Alkohole, dagegen nicht.

Einige fein verteilte, auch technisch wichtige Substanzen bilden, wenn sie mit Wasser geschlämmt werden, nur sehr langsam sich klärende Suspensionen. Hierher gehören die Tone, Ultramarin und Tier- bezw. Blutkohle. Es muß hervorgehoben werden, daß alle diese Suspensionen wesentlich beständiger werden, wenn ihnen eine gewisse Konzentration an Alkali erteilt wird. Das rührt daher, daß die Hydroxylionen des Alkalis auf diese negativ geladenen Suspensionen eine ausgesprochene dispergierende Wirkung ausüben.

Außer diesen physikalischen Dispersionsmethoden gibt es nun noch eine Reihe chemischer Dispersionsmethoden. Diese führen allerdings nur zu wässerigen kolloiden Lösungen, zu Hydrosolen. Man kann hier zwei verschiedene Arten unterscheiden. Bei manchen Stoffen, die in gröber disperser Form meist als Gele (siehe unten) vorliegen, genügt einfach die Zuführung gewisser Elektrolyte in sehr geringer Konzentration, um jene in kolloide Lösung überzuführen. Man nennt diesen Vorgang eine Peptisation. In anderen Fällen dagegen ist es notwendig die peptisierenden Elektrolyte in beträchtlicher Konzentration anzuwenden und dann durch nachfolgendes Waschen mit Wasser die Konzentration dieser Elektrolyte soweit herabzusetzen, daß dieselbe unter den Schwellenwert der Fällung sinkt, worauf die Peptisation zum Hydrosole erfolgt. Nur solche Elektrolyte wirken peptisierend, welche ein Ion enthalten, das dem betreffenden Stoffe die für die Hydrosolbildung nötige Ladung zu erteilen vermag, d. h. welches vom Kolloid stärker adsorbiert wird, als das gleichzeitig mit dem Elektrolyten in die Lösung gelangende entgegengesetzt geladene Ion. Gewöhnlich ist das peptisierende Ion ein solches, welches auch der zu peptisierende Stoff in Lösung sendet, dessen Konzentration aber zur Peptisierung nicht genügt, oder ein diesem verwandtes Ion, oft auch sind es Hydroxyl- bezw. Wasserstoffionen.

Die zweite der obengenannten Peptisationsarten unterscheidet sich von der ersten nur dadurch, daß hier dem Stoffe durch die höhere Elektrolytkonzentration eine Struktur erteilt wird, welche die unmittelbar peptisierbaren Kolloide schon besitzen. Das geschieht aber dadurch, daß eine teilweise Lösung dieser Stoffe erfolgt, derart, daß die groben Teilchen desselben durch die lösende Wirkung des Elektrolyten in feinere Teilchen verwandelt, daß dieselben angeätzt werden.

Von Weimarn, welcher den kristallinischen Zustand als den allgemeinen Zustand der Materie auffaßt, formuliert die Peptisationsbedingungen folgendermaßen: 1. die zu peptisierende Substanz muß in dem Dispersionsmittel praktisch unlöslich sein; 2. sie muß aus Kriställchen von so kleinen Dimensionen bestehen, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften schon Funktionen der Größe des kristallinischen Kornes sind; 3. die peptisierende Substanz muß die Fähigkeit besitzen, bei genügend großer Konzentration in der Lösung eine beständige, lösliche Verbindung mit der Substanz, welche sie peptisiert, zu ergeben, bei genügend kleiner Konzentration des Peptisators darf aber keine solche Verbindung entstehen.

Die folgenden Beispiele werden das über die chemischen Dispersionsmethoden Gesagte erläutern und werden zugleich zeigen, daß die von von Weimarn aufgestellten Bedingungen nicht in allen Fällen zutreffen. Kieselsäuregel wird in großen Mengen durch Kochen mit wenig Natronlauge in kurzer Zeit peptisiert (1 Teil NaOH in 10000 Teilen Wasser genügt für 200 Teile Kieselsäuregel), Zinnsäuregel, durch Hydrolyse einer sehr verdünnten Stannichloridlösung oder durch gleichzeitige Oxydation und Hydrolyse einer verdünnten Stannochloridlösung erhalten, wird durch sehr wenig NaOH bezw. HCl in ein Hydrosol verwandelt. In diesen Fällen stimmen die Regeln von Weimarns. In großer Konzentration würden die genannten Agenzien, die Gele zu Salzlösungen auflösen, in den angewendeten minimalen Konzentrationen tritt nur spurenweise dieser Vorgang ein, durch den die zur Peptisation nötigen Ionen SiO_3'', SnO_3'' und $Sn^{····}$ geliefert werden. Die Peptisation des Zinnsäuregels läßt sich aber auch und zwar am vorteilhaftesten durch Ammoniak bewirken. Durch Ammoniak ist aber niemals, auch nicht in den größten Konzentrationen angewendet, die Lösung des zinnsauren Salzes darzustellen, da dieses vollkommen hydrolytisch gespalten ist. Hier trifft also die eine Bedingung von Weimarns nicht zu, die Peptisierung muß man aber doch kleinen Mengen von Zinnsäureionen zuschreiben. Auch bei der Peptisation der Schwermetallsulfide durch Schwefelwasserstoff kann von einer Lösung in keinem Falle die Rede sein, den Vorgang hat man hier der größeren Konzentration der Schwefelionen durch den Schwefelwasserstoff zuzuschreiben. Hierher gehören auch die von A. Müller studierten Peptisationen von Metalloxydgelen durch die entsprechenden oder verwandte Metallsalzlösungen oder Säuren. Die Beispiele ließen sich noch vermehren, doch mögen die angeführten genügen. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß diese Peptisationen auch dann eintreten, wenn die peptisierbaren Gele mit anderen für sich nicht peptisierbaren Stoffen gemischt sind, und dann sich auch auf diese erstrecken. Ein solcher Fall liegt beim Goldpurpur des Cassius vor. Derselbe besteht aus einem Gemisch von Zinnsäure und Gold. Während das Gold, wenn es aus seinem Hydrosol durch Elektrolyte gefällt ist, nicht wieder zu peptisieren ist, verhält sich seine Mischung mit Zinnsäure ebenso wie die letztere allein. Sie übt also auch in dieser Hinsicht auf das Gold eine Schutzwirkung aus. Ebenso verhalten sich andere Schutzkolloide. Die Abbauprodukte des Eiweißes werden durch Alkalien peptisiert, durch Säuren gefällt, die mit ihnen gemischten Metallkolloide usw. haben dieselben Eigenschaften angenommen.

Als ein technisch wichtiges Beispiel der Peptisation durch Anätzung und nachfolgende Herabminderung der Elektrolytkonzentration mag die Darstellung der Hydrosole von Wolfram, Molybdän, Uran usf. nach den Patenten von H. Kužel dienen. Danach werden die mechanisch aufs Feinste gepulverten Metalle abwechselnd mit alkalischen und sauren Lösungen unter Zwischenschaltung ausgiebiger Waschungen mit Wasser und Dekantationen behandelt, wodurch schließlich Hydrosole entstehen. Dabei mag erwähnt sein, daß das Wolfram sich sowohl nach Behandlung mit Säuren durch nachträgliches Dekantieren als nach Behandlung mit Alkalien nach Herabsetzung von deren Konzentration sehr vollkommen suspendieren läßt, im ersten Falle aber ein positives, im zweiten ein negatives Hydrosol darstellt. Das nach Wedekind aus dem Reaktionsprodukte der Einwirkung von Natriumzirkoniumfluorid auf Natrium mit Salzsäure gereinigte und dann dekantierte Zirkonium und das ganz analog dargestellte Thorium zeigen schließlich, in Hydrosole übergegangen, positiven Wanderungssinn, sie lassen sich durch Alkalien nicht peptisieren. Wolfram vermag mit Säuren kleine Mengen von Wolframkationen mit Alkalien Anionen zu bilden, die den Ladungssinn im Vereine mit Wasserstoff bezw. Hydroxylionen bedingen. Zirkonium und Thorium können dagegen nur Kationen bilden, liefern deshalb

keine negativ geladenen Hydrosole. Andere ähnliche Peptisationen sind die Anätzung von Auroaurisulfid oder Ferrosulfid, Kupfersulfid mit Cyankalium- oder Kaliumpolysulfidlösung. Durch Dialyse des ungelösten Rückstandes entsteht ein Hydrosol.

Uebrigens haben neuerdings Traube-Mengarini und Mitarbeiter gefunden, daß schon reines Wasser imstande ist, eine Reihe von Metallen in kürzerer oder längerer Zeit teilweise zu dispergieren.

β) Gele. Aus den Hydrosolen durch Fällung mit Elektrolyten entstehen die sogenannten Gele. Doch haben diese verschiedene Struktur. Die Fällungen, die die Suspensionskolloide geben, sind meist pulverförmig, höchstens flockig, während die aus Emulsionskolloiden sich bildenden gallertartig beschaffen sind. Typen solcher eigentlicher Gele bilden beispielsweise die Gelatine und die Kieselsäure. Die aus Hydrosolen entstandenen Gele unterscheiden sich von den ersteren nur durch die stark verringerte Größe der Grenzfläche. Von Weimarn ist es gelungen durch passende Wahl der Konzentrationen auf dem Wege der Ionenreaktion eine sehr große Reihe von Stoffen in Form solcher typischen Gele darzustellen. Zwar ist die zu wählende Konzentration ganz abhängig von der Natur des betreffenden Stoffes, im allgemeinen entstehen aber nur durch hohe Konzentrationen solche Gele. Umgekehrt ist es auch demselben Forscher geglückt, Stoffe, die für gewöhnlich, beispielsweise bei analytischen Reaktionen in Gelform auftreten, durch passende Wahl der Konzentrationen der Lösungen, die in diesem Falle sehr klein sein müssen, in Form von deutlichen, wenn auch mikroskopischen Kristallen darzustellen. Nach von Weimarn sind mit Rücksicht auf diese Tatsachen die Gele nichts anderes als Konglomerate feinster Kriställchen, die bei besonders hoher Konzentration der reagierenden Lösungen so klein ausfallen können, daß das Gel anfänglich eine glasartige Struktur besitzt. Die Gelbildung ist aber nicht auf wässerige Lösungen beschränkt, im Gegenteil ist es in neuerer Zeit gelungen eine ganze Reihe von Stoffen, z. B. Chlor- und Bromnatrium, die Salze der Erdalkalien, in organischen Dispersionsmitteln, wie Benzol bezw. Alkohol in Form von Gallerten zu erhalten.

3e) Gebilde mit festem Dispergens und gasförmigem, flüssigem und festem Dispersum. Zum Schlusse sind die dispersen Systeme mit festem Dispersionsmittel noch einer kurzen Betrachtung zu unterziehen. Systeme mit gasförmigem oder flüssigem Dispersum liegen in Gesteinseinschlüssen vor. Hier handelt es sich aber meist um keine große Grenzflächenentwickelung, zudem bieten diese Systeme dem Kolloidchemiker wegen ihrer Starrheit und Unveränderlichkeit ein geringeres Interesse, sind auch noch wenig untersucht worden, so daß die Erwähnung ihrer Existenz genügen mag, wenn auch ihre mineralogische und geologische Untersuchung von höchstem Interesse ist. Disperse Gebilde mit zwei festen Phasen liegen in sämtlichen Gesteinen vor und besitzen oft recht beträchtliche Grenzflächengröße. Nicht eigentlich hierher zu rechnende Systeme molekulardisperser Natur sind die optisch leeren Gläser, da sie nur einphasig sind. Diese entstehen bekanntlich durch schnelle Unterkühlung eines Schmelzflusses und können mit Recht als Flüssigkeiten mit unendlich großer innerer Reibung aufgefaßt werden. Es gelingt aber durch Verminderung der inneren Reibung bei langsamer Erhitzung auf die Temperatur größter Kristallisationsgeschwindigkeit eine Entglasung, d. h. sichtbare Kristallbildung, die sich oft nur durch eine Trübung kenntlich macht, zu erzielen. Deshalb bezeichnet von Weimarn die Gläser als disperse Systeme von überultramikroskopischen Kristallen. Diese Gläser sind nun imstande, andere feste Stoffe in feinster ultramikroskopischer Verteilung aufzunehmen. Die entstehenden Systeme können recht zweckmäßig als starre kolloide Lösungen bezeichnet werden. Hierher gehört eine ganze Anzahl gefärbter Gläser, vor allen Dingen die Metallgläser: Silber-, Platin-, Kupferrubin- und Goldrubinglas. Namentlich das letzte ist eingehend von Zsigmondy untersucht worden. Die optischen Eigenschaften sind denen des Goldhydrosoles vollkommen gleich. Die Bildung desselben wird von Zsigmondy folgendermaßen erklärt: Gold kann sich in der Hitze in Glasfluß zu einer molekulardispersen Lösung auflösen. Kühlt man den Fluß schnell ab, so scheiden sich an vielen Stellen Goldkeime aus, die aber durch Kondensation nicht wachsen können, da die innere Reibung des Glases bei dieser Temperatur zu groß ist. Der übrige Teil des Goldes bleibt in stark übersättigter Lösung. Wird das Glas nun wieder erwärmt, angelassen, so wird die innere Reibung soweit vermindert, daß die Uebersättigung durch die Keime aufgehoben werden und das in Uebersättigung befindlich gewesene Gold sich an den Keimen ausscheiden kann, so daß diese bis zu ultramikroskopischer Größe wachsen. Je geringer die Zahl der Keime, um so größer werden die Goldteilchen bei gleichem Goldgehalte des Glases werden. Uebrigens hat neuerdings von Weimarn beliebige Flüssigkeiten durch rasches Eintauchen der sie enthaltenden Gefäße in flüssige Luft in einfache Gläser übergeführt, welche ebenfalls bei langsamer Erwärmung eine Entglasung erleiden, die sich durch das Auftreten einer Trübung

geltend macht. Auch zusammengesetzte Gläser konnte er erhalten, wenn er in gleicher Weise Lösungen behandelte. Man sieht, daß hier dem einfachen gewöhnlichen Glase und dem Goldrubinglase durchaus analoge Systeme vorliegen.

Endlich muß noch starrer disperser Systeme Erwähnung getan werden, die höchste technische Bedeutung besitzen. Es sind manche Gefügebestandteile von Legierungen, die durch metallographische Untersuchungen entdeckt worden sind. So ist der im ausgeglühten Stahl enthaltene Perlit ein disperses Gebilde, bei welchem in einem Dispersionsmittel von Ferrit (reinem Eisen) bis zu 0,2 μ dünne Lamellen von Zementit (Eisenkarbid) enthalten sind. Wird Stahl abgeschreckt, so entsteht Martensit, welcher aus Mischkristallen besteht, demnach ein molekulardisperses Gebilde ist. Läßt man aber den abgeschreckten Stahl an, d. h. erwärmt ihn nicht zu hoch, so erkennt man einen neuen Gefügebestandteil, den Troostit, welcher zwar metallographisch nicht differenzierbar ist, in seinen Eigenschaften aber durchaus denen des Perlits gleicht, so daß er von Benedicks mit Recht als eine feste kolloide Lösung von Zementit in Ferrit bezeichnet worden ist. Man sieht, daß seine Bildung in allen Stücken der des Goldrubinglases analog ist. Im Martensit liegt eine übersättigte feste Lösung vor, erhitzt man sie, so daß die innere Reibung vermindert wird, so hört die Uebersättigung auf und die Kondensation beginnt. Kann sie weit fortschreiten durch hohe Erhitzung (Ausglühen), so entsteht Perlit, durch geringe Kondensation an einer großen Zahl von Punkten dagegen Troostit.

Ganz analoge Verhältnisse liegen auch im Meteoreisen und künstlichen Eisennickellegierungen vor, die auch von Benedicks untersucht wurden.

Literatur. ***H. Freundlich,*** *Kapillarchemie. Leipzig 1909.* — ***Wo. Ostwald,*** *Grundriß der Kolloidchemie. 2. Aufl. Dresden 1911.* — ***P. P. von Weimarn,*** *Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1911.* — *Verschiedene Aufsätze desselben Verfassers in der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide und den Kolloidchemischen Beiheften von 1908 bis 1911.* — ***The Svedberg,*** *Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909.* — ***A. Lottermoser,*** *Verschiedene Aufsätze. Zeitschrift für angewandte Chemie 1907, 1908 und 1909 und Oesterreichische Chemikerzeitung 1911.*

A. Lottermoser.

Dispersion.

Zerstreuung. In der Mineralogie Dispersion des Lichtes durch ein Prisma = Dispersion der Farben; oder Verschiedenheit in der Stärke der Doppelbrechung für verschiedene Farben = Dispersion der Doppelbrechung; oder Verschiedenheit in der Größe des optischen Achsenwinkels für verschiedene Farben = Dispersion der optischen Achsen; oder Verschiedenheit in der Lage der optischen Elastizitätsachsen für verschiedene Farben = Dispersion der optischen Elastizitätsachsen; oder verschiedenes Drehungsvermögen für verschiedene Farben bei optisch-aktiven (zirkular-polarisierenden) Kristallen = Dispersion der Zirkularpolarisation.

Mit der Dispersion der optischen Achsen und der Dispersion der optischen Elastizitätsachsen hängt die Farbenverteilung im Achsenbild zweiachsiger Kristalle zusammen: Farbenverteilung symmetrisch nach der optischen Achsenebene und senkrecht dazu = rhombische Dispersion; Farbenverteilung symmetrisch nach der optischen Achsenebene = geneigte Dispersion (monoklin); Farbenverteilung symmetrisch senkrecht zur optischen Achsenebene = horizontale Dispersion (monoklin); Farbenverteilung symmetrisch nach einer Symmetrieachse (übers Kreuz gleich) = gekreuzte Dispersion (monoklin); Farbenverteilung unsymmetrisch = asymmetrische Dispersion (triklin); vgl. den Artikel „Kristalloptik".

Dissoziation.

Gewöhnliche Dissoziation.

1. Homogene Systeme. a) Gasförmige. b) Flüssige. 2. Heterogene Systeme.

Dissoziation nennt man den Zerfall einer Molekülart in zwei oder mehrere einfachere unter dem Einfluß von Temperatur- und Druckänderungen. Der aus J_2-Molekülen bestehende Joddampf z. B. zerfällt mit steigender Temperatur allmählich immer mehr in J-Atome, bis schließlich bei sehr hohen Temperaturen der Zerfall praktisch vollkommen wird, um umgekehrt bei sinkender Temperatur wieder völlig zurückzugehen. Dissoziation ist also nur ein Spezialfall des umkehrbaren Gleichgewichts (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht") überhaupt, so daß die dort entwickelten Gesetze, das Massenwirkungsgesetz und die Reaktionsisochore, ohne weiteres anwendbar sind. Je nachdem die Moleküle und ihre Spaltungsprodukte alle in der gasförmigen, flüssigen oder festen Phase koexistieren (homogene Systeme), wie z. B. beim Joddampf, oder in verschiedenen Phasen auftreten, z. B. beim Zerfall von $CaCO_3$ in CaO und CO_2 (heterogene Systeme), sind die Erscheinungen etwas verschieden.

1. Homogene Systeme. 1a) Gasförmige Systeme. In diesen Abschnitt fallen die ein-

fachsten und beststudierten Reaktionen, wie an ihnen überhaupt der Begriff der Dissoziation zuerst entwickelt wurde (theoretisch in Anknüpfung an die Regel von Avogadro von Cannizzaro, Kopp, Kekulé, Horstmann, experimentell von St. Claire Deville um 1860). Daß sich ein Gas im Dissoziationszustand befindet, äußert sich in verschiedenen Eigenschaften, zunächst in seiner anormalen Dampfdichte. Nach Avogadro enthält unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen 1 l verschiedener Gase gleich viel Moleküle oder präzis: 1 Mol jedes Gases erfüllt 22 412 ccm bei 0° und 760 mm. Als man nun das Volumen von 1 Mol NH_4Cl im Dampfzustand bei 330° maß, fand man, wenn man auf 0° reduzierte, den doppelten Wert, was sich nur erklären ließ durch die Annahme, der Dampf sei vollständig in je 1 Mol NH_3 und 1 Mol HCl zerfallen den chemischen Kräften entgegen, die diese Moleküle bei gewöhnlicher Temperatur zusammenhalten. Bei anderen Substanzen fand man nicht das doppelte Volumen, sondern nur ein größeres als man eigentlich nach der Formel erwarten sollte, d. h. der Zerfall war nur partiell eingetreten und der Grad dieses Zerfalls ließ sich unschwer formulieren. Nennt man d die theoretisch festzustellende Dampfdichte des unzerfallenen Moleküls und D die bei gegebener Temperatur T und Druck P wirklich beobachtete und zerfällt das Molekül in n einfachere (bei J_2 z. B. n = 2; bei NH_4COOH_2N n = 3, nämlich $NH_3 + NH_3 + CO_2$), so würde bei vollständiger Dissoziation $D = \frac{d}{n}$ sein, bei nicht vollständiger, aber zwischen d und $\frac{d}{n}$ liegen. Setzt man die betrachtete Gasmasse = 1, so wird der dissoziierte Bruchteil oder der Dissoziationsgrad mit α, der stets ein echter Bruch ist, bezeichnet, der nicht dissoziierte also mit $1 - \alpha$. Von z. B. 100 ursprünglich unzersetzten Molekülen wächst jetzt die Molekülzahl auf $100\,n\alpha + 100(1-\alpha) = 100[1 + (n-1)\alpha]$. Dem Anwachsen der Molekülzahl entsprechend ist die Abnahme der Dampfdichte:

$$\frac{1}{1+(n-1)\alpha} = \frac{D}{d} \text{ oder } \alpha = \frac{d-D}{(n-1)D}$$

(mit den beiden Grenzfällen: für $D = \frac{d}{n}$ wird $\alpha = 1$: vollständige Dissoziation; für D = d wird $\alpha = 0$: keine Dissoziation). Bei derartigen Messungen von α stellte sich nun heraus, daß mit steigender Temperatur und sinkendem Druck die Größe der Dissoziation zunimmt, daß sie aber bei einem Gas bei tieferen Temperaturen schon merklich wird als bei einem anderen. Genau genommen wird es der chemischen Gleichgewichtslehre entsprechend überhaupt kein völlig undissoziiertes wie völlig dissoziiertes Gas geben, vielmehr werden auch bei sehr tiefen Temperaturen neben sehr viel J_2-Molekülen einige wenige J-Atome vorhanden sein. Diese Verschiedenheit in der Größe von α bei den einzelnen Gasen rührt von den Unterschieden in den Affinitäten oder, angenähert, Wärmetönungen her, mit denen sich die einfachen Moleküle zu den komplizierteren verbinden. Je größer die Dissoziationswärme ist, um so schwieriger zerfallen die Moleküle und um so höhere Temperaturen muß man nach dem zweiten Hauptsatz anwenden, um sie zu zerstören. N_2O_4 ist z. B. schon bei Zimmertemperatur in NO_2 zerfallen, bei J_2 muß man schon auf 600° erhitzen, um merkliche Dissoziation zu erhalten und bei H_2O tritt H_2 und O_2 erst bei etwa 1200° in meßbaren Mengen auf, entsprechend den Reaktionswärmen:

$$N_2O_4 = 2\,NO_2 \quad - 13\,000 \text{ cal}$$
$$J_2 = 2\,J \quad - 36\,000 \text{ cal}$$
$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 - 155\,000 \text{ cal}$$

Uebersichtlich kann man mit großer Annäherung diese Beziehung zwischen Wärmetönung und Dissoziationsgrad mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems darstellen, wenn man mit Brill berechnet, wie groß die Dissoziationswärme einer Molekülart sein muß, damit sie bei einer gegebenen Temperatur T bei Atmosphärendruck zur Hälfte in zwei einfachere gespalten wird (man nimmt des Vergleichs halber $\alpha = 0{,}5$ und nicht $\alpha = 1$, weil dieser Wert theoretisch erst für $T = \infty$ erreicht wird).

cal	T abs.	cal	T abs.
— 10 000	281	— 100 000	2300
— 20 000	531	— 150 000	2400
— 30 000	770	— 200 000	4500
— 50 000	1230		

Bei solchen Molekülen also wie O_2, N_2, bei denen bisher eine Dissoziation nicht beobachtet ist, hängen die Atome mit solch starker Affinität zusammen, daß man bei den zur Trennung nötigen Temperaturen bisher noch keine Messungen anstellen kann. Ein schönes Beispiel für einen derartig steigenden Zerfall bietet der Schwefeldampf. Beim Siedepunkt des Schwefels (444°) besteht dieser aus S_8-Molekülen, die beim Höhererhitzen erst in S_6 und schließlich bei etwa 800° fast vollständig in S_2-Moleküle zerfallen. Bei diesem stufenweisen Zerfall ist jedoch das Temperaturgebiet so klein (450° bis 800°), daß alle 3 Molekülsorten (S_8, S_6, S_2) nebeneinander koexistieren und sich kontinuierlich die Dampfdichte von der den S_8-Molekülen entsprechenden bis zu der den S_2-Molekülen entsprechenden auf ein Viertel reduziert. Diese Dichte bleibt dann lange bestehen. Erst bei 2000° bemerkt man

ein weiteres Sinken, indem bei dieser hohen Temperatur nun auch die fest aneinanderhaftenden S-Atome auseinanderfallen und zu 50 % einzeln bestehen (Preuner, Stafford, Nernst).

Mit diesem Einfluß der Temperatur korrespondiert, allerdings ganz wesentlich schwächer, der Einfluß des Druckes. Hat man z. B. N_2O_4 bei 50° in einem Ballon abgeschlossen beim Druck P = 498 mm, so findet man $\alpha = 0{,}49$. Erniedrigt man nun P auf 183 mm, so steigt α auf 0,69. Dem zweiten Hauptsatz entsprechend wirkt das System dem Zwange, der mit der Druckverkleinerung ausgeübt wird, entgegen: Das Volumen wächst nicht der Druckverminderung entsprechend wie bei normalen Gasen nach dem Boyleschen Gesetz, weil das dissoziierende Gas der Erniedrigung durch Nachlieferung neuer Moleküle durch Spaltung entgegenarbeitet. Nur auf Dissoziationen, die ohne Volumvermehrung verlaufen, wie $2HCl = H_2 + Cl_2$, hat der Druck keinen Einfluß, auch kann man eine Aenderung der Dampfdichte nicht beobachten.

Der Dissoziationszustand eines Gases gibt sich stets durch anomale Eigenschaften zu erkennen, z. B. wie eben erörtert der Dichte, des Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten und weiter auch der spezifischen Wärme und der Wärmeleitung. In der Tat muß man offenbar bei einem dissoziierenden Gas mehr Wärme zuführen als bei einem normalen, um es um 1° zu erwärmen, da ja bei der höheren Temperatur α größer ist und damit eine Wärmemenge absorbiert wird, die zur Aufspaltung einer Anzahl Moleküle dient. So ist z. B. die Molekularwärme von 46 g ($= NO_2$) Stickstoffdioxyd bei 0° 95 anstatt 15, wie man erwarten sollte, bei 100° 39 und bei 157° 7,1 (der für NO_2 normale Wert), indem bei steigender Temperatur α immer größer wird und eine immer kleiner werdende Anzahl von N_2O_4-Molekülen durch Aufspaltung Wärme verschluckt. Hat man weiter ein im Dissoziationszustand befindliches Gas zwischen zwei verschieden warmen Platten, so findet an der kälteren fortwährend Vereinigung, an der heißeren Spaltung der Moleküle statt, Vorgänge, die mit Wärmeentwickelung resp. Wärmeabsorption verbunden sind. Die neben dem durch die Molekülstöße verursachten gewöhnlichen Wärmetransport so hervorgebrachte Wärmeleitung übertrifft die normale erheblich. So leitet z. B. Schwefeldampf von der Konzentration 0,3 g in 1 l bei 500° zweimal besser als Wasserstoff, das sonst bestleitende Gas.

Sehr häufig ist die Dissoziation mit Farbänderung verbunden, indem die Spaltungsprodukte andere Farbe haben als die größeren Moleküle. Das farblose N_2O_4 wird rot beim Zerfall in NO_2, das farblose PCl_5 wird grün infolge Abspaltung von Cl_2, der violette J_2-Dampf wird hell durch Auftreten farbloser J-Atome.

Häufig tritt der Fall ein, daß die Dissoziationsprodukte nicht rein, sondern vermischt sind mit anderen Gasen, und es fragt sich nun, ob dadurch α geändert wird. Wird ein indifferentes Gas, z. B. N_2 zu J_2-Dampf zugesetzt, ohne daß das Volumen geändert wird, so hat dieser Zusatz gar keinen Einfluß, da sich dann das J_2 nach dem Daltonschen Gesetz so beträgt, als befände es sich im Vakuum. Wird dagegen durch das indifferente Gas das Volumen vermehrt, so steigt natürlich α, da diese Volumvergrößerung denselben Effekt hat, als ob man das Volumen des Joddampfes vermehrte oder seinen Druck verminderte; ein Fall, der z. B. bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer eintritt wo allmählich Luft hinzu diffundiert und die Dampfdichte vermindert. Setzt man aber anstatt eines indifferenten Gases eines der Dissoziationsprodukte hinzu, so ist ein bedeutender Einfluß nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten. Hat man z. B. die Dissoziation von $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$, so gilt nach diesem Gesetz, wenn die Partialdrucke p eingeführt werden:

$$\frac{p_{PCl_5}}{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}} = \text{konst.}$$

Setzt man nun Cl_2 hinzu, so kann der Ausdruck nur konstant bleiben, wenn p_{PCl_5} größer wird, d. h. also, wenn weniger PCl_5-Dampf zerfällt. Fügt man aber Cl_2 unter Volumvermehrung hinzu, d. h. unter Druckverminderung des PCl_5, so kann dies den zurückdrängenden Einfluß überwiegen. Kompensiert wird er gerade oder α bleibt unverändert, wenn der Druck des zugefügten Cl_2 eben so groß ist wie sein Partialdruck im partiell zersetzten reinen PCl_5.

Schließlich mögen noch einige besonders gut untersuchte Beispiele in Formeln angeführt werden, die die Größe von α für beliebige absolute Temperaturen und Partialdrucke in Atmosphären berechnen lassen, indem sie den Ausdruck der Reaktionsisochore (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht") für die Gleichgewichtskonstante K geben. K steht in nachfolgenden Beziehungen zu α, wenn kein Ueberschuß eines der Dissoziationsprodukte vorhanden ist, und P der Gesamtdruck ist.

1. Für Reaktionen nach dem Schema $J_2 = 2\,J$ ist

$$K = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2 P}$$

2. Für Reaktionen nach dem Schema $2H_2O = 2\,H_2 + O_2$ ist

$$K = \frac{P}{0{,}0821\,T} \cdot \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2}$$

3. Für Reaktionen nach dem Schema $2HCl = H_2 + Cl_2$ ist

$$K = \frac{\alpha^2}{4\,(1-\alpha)^2}$$

Wenn man also K kennt, kann man α, nötigenfalls durch Probieren, berechnen für beliebige absolute Temperaturen T (vgl. auch die Zusammenstellung in Landolt-Börnsteins Tabellen, 4. Aufl., S. 406).

1. $J_2 = 2\,J$
   bei 800° zu 10 % dissoziiert:
   $$\log K = \frac{7762}{T} - 1{,}75 \log T + 4{,}16 . 10^{-4} + 0{,}422$$
2. $2HJ = J_2 + H_2$
   bei 227° zu 15 % dissoziiert:
   $$\log K = \frac{-540}{T} + 0{,}503 \log T - 2{,}35$$
3. $2HCl = H_2 + Cl_2$
   bei 170° zu 0,4 % dissoziiert:
   $$\log K = \frac{-9780}{T} + 0{,}553 \log T - 2{,}42$$
4. $N_2O_4 = 2NO_2$,
   $$\log K = 7{,}337 \frac{-2866}{T}$$
5. $2H_2O = 2\,H_2 + O_2$
   bei 1730° zu 0,6 % dissoziiert:
   $$\log K = 11{,}46 - \frac{25\,030}{T} - 2{,}38 \lg \frac{T}{1000} - 1{,}38 . 10^{-3} (T - 1000) - 6{,}85 . 10^{-8} (T^2 - 1000^2)$$
6. $2CO_2 = 2CO + O_2$
   bei 1700° zu 1,3 % dissoziiert:
   $$\log K = 15{,}48 - \frac{29\,600}{T} + 2{,}93 \lg \frac{T}{1000} - 1{,}29 . 10^{-3} (T - 1000) + 1{,}61 . 10^{-7} (T^2 - 1000^2).$$

Wegen der Methoden zur Bestimmung solcher Dissoziationen kann hier nur auf den Artikel „Chemisches Gleichgewicht“ hingewiesen werden. Man kann entweder Dampfdichtemessungen machen oder analysiert mit besonderen Kunstgriffen die erhitzten Gase.

1b) Flüssige Systeme. Wie nach der Analogie gelöster und gasförmiger Stoffe zu erwarten ist, zeigen auch homogene Lösungen häufig Dissoziationserscheinungen, die sich in anomalen Gefrierpunktserniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen äußern. Da diese in verdünnten Lösungen der Anzahl der gelösten Moleküle proportional sein müssen, deuten Abweichungen von der nach der Formel zu erwartenden Molekulargröße auf eine Dissoziation hin. Dabei können einmal die bei organischen Stoffen häufigen Doppelmolekülpolymerisationen, z. B. bei Essigsäureanhydrid, zerfallen oder es können auch Verbindungen verschiedenartiger Moleküle dissoziieren, z. B. Chloralhydrat:

$$CCl_3CH(OH) = CCl_3CHO + H_2O$$

oder Ester wie Amylenacetat. Zerfällt ein Molekül in n Teile und würde es undissoziiert eine Gefrierpunktserniedrigung um t_0^0 bewirken, so wird es also bei völligem Zerfall eine solche um $n . t_0^0$ hervorrufen. Ist der Zerfall nicht vollständig, so liegt die beobachtete Erniedrigung zwischen beiden Grenzen und der Dissoziationsgrad ergibt sich zu

$$\alpha = \frac{t - t_0}{(n-1)t_0}.$$

Diese vielfach geprüfte Formel versagt jedoch in bezug auf die Genauigkeit auch häufig, da sie ja nur bei verdünnten Lösungen gilt, wo die Messung der Konzentrationen unsicher wird. Hier kann man sich durch Verteilung der Substanz auf zwei verschiedene Lösungsmittel helfen, da erfahrungsgemäß der Dissoziationsgrad derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden ist. Man kann nach Beckmann die letzteren in etwa folgende Reihe ordnen nach der Stärke ihrer „dissoziierenden“ Kraft: Wasser an erster Stelle vermag sogar in Ionen zu spalten, Aether, Eisessig, Alkohole, Phenole, Ester lösen z. B. organische Säuren meist mit normalem Molekulargewicht; über Anethol, Azobenzol, Paratoluidin allmählich weitergehend lösen dagegen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin), Schwefelkohlenstoff, Chloroform meist unter Bildung größerer Molekülkomplexe. Es herrscht hierbei ein Parallelismus zur Größe der Dielektrizitätskonstante; je größer diese, um so größer die dissoziierende Kraft. Ebensolche Dissoziationen treten natürlich auch in Schmelzen auf, z. B. bei Metallegierungen, wo stets deutlich zu bemerken ist, daß eine in reinem Metall z. B. Bi gelöste Verbindung z. B. Bi_2Mg_3 partiell dissoziiert ist, was sich aus den Schmelzdiagrammen zu erkennen ergibt (Ruer).

2. **Heterogene Systeme.** Der Zerfall eines heterogenen Systems unterscheidet sich wesentlich von dem eines homogenen dadurch, daß nicht allmählich bei steigender Temperatur ein immer größerer Teil des festen oder flüssigen Körpers zerfällt, sondern bei gegebenem Druck setzt sich bei einer Temperatur der Stoff vollständig um. Derartige Dissoziationen, z. B. $CaCO_3 = CaO + CO_2$, fallen unter die sogenannten vollständigen heterogenen Gleichgewichte. Erhitzt man z. B. $CaCO_3$ bei Gegenwart von CO_2 von 1 Atm., so bleibt es zunächst bei Steigerung der Temperatur durchaus unzersetzt, bis es plötzlich bei 900° vollständig in CaO übergeht. Geht man auch nur ein klein wenig mit der Temperatur herunter, so verwandelt sich das CaO wieder völlig in $CaCO_3$, ganz unabhängig davon,

wieviel CaO, 1 kg oder 1 mg, da ist (vorausgesetzt natürlich, daß genügend CO_2 von 1 Atm. vorhanden ist). Nur bei 900° können nebeneinander $CaCO_3$, CaO, CO_2 von 1 Atm. existieren. Erhält man das Gemisch wohl auf 900°, ermäßigt aber den CO_2-Druck auch nur um ein geringes, so zerfällt alles $CaCO_3$, und umgekehrt kann bei Erhöhung kein CaO mehr bei 900° existieren. Die Erscheinung ist genau dieselbe wie bei der Verdampfung, wo auch einer Temperatur nur ein einziger Dampfdruck entspricht, bei dem Dampf und Flüssigkeit koexistieren, während unter diesem alle Flüssigkeit, über ihm aller Dampf verschwindet, unabhängig von den Mengen. Wie auf alle derartigen Gleichgewichte ist auch auf die Dissoziation die Phasenregel anwendbar, einfacher ist aber auch hier die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes: wenn man sich z. B. im Falle der $CaCO_3$-Dissoziation vergegenwärtigt, daß das CaO und $CaCO_3$ sicher einen wenn auch sehr kleinen Dampfdruck haben, die wir mit π_{CaO} und π_{CaCO_3} gegenüber dem CO_2-Druck p_{CO_2} bezeichnen wollen. Das Massenwirkungsgesetz gibt dann für eine Temperatur $K = \frac{p_{CO_2} \cdot \pi_{CaO}}{\pi_{CaCO_3}}$, und da π_{CaO} und π_{CaCO_3} von der Menge des CaO und $CaCO_3$ unabhängig und damit konstant sind, muß für diese Temperatur p_{CO_2} konstant sein. K, oder hier die Dissoziationsspannung, ändert sich wie bei allen chemischen Reaktionen erheblich mit der Temperatur, wie das einige Beispiele zeigen mögen, die zugleich Typen für derartige Reaktionen sind:

1. $CaCO_3 = CaO + CO_2$

$$\log p_{CO_2}\ (mm) = -\frac{9340}{T} + 1{,}1 \log T - 0{,}0012\,T + 8{,}882$$

(bei t = 898°, C = 1171° abs. ist p = 760 mm).

2. $2Ag_2O = 4Ag + O_2$

$$\log p_{O_2}\ (Atm.) = -\frac{2820}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}0022\,T + 2{,}8$$

(bei t = 300° ist p = 20,5 Atm.).

3. $PtJ_2 = Pt + J_2$

$$\log p_{J_2}\ (Atm.) = -\frac{5900}{T} + 1{,}75 \log T + 4{,}40$$

(bei t = 164° ist p = $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ Atm.).

Aehnlich wie früher beim Beispiel des S-Dampfes kann auch bei heterogenen Reaktionen ein stufenweiser Zerfall stattfinden, z. B. häufig bei Hydraten wie $CuSO_4$ mit 5,3 und 1 Molekül Kristallwasser oder bei Ammoniakverbindungen. In folgender kleinen Tabelle sind die NH_3-Drucke in mm bei verschiedenen Temperaturen verzeichnet, die von den Verbindungen $AgCl \cdot 1{,}5\ NH_3$ und $AgCl \cdot 3\ NH_3$ ausgeübt werden. Bringt man z. B. AgCl bei 12° unter immer steigenden

t°C	Salz mit 1,5 NH_3	Salz mit 3 NH_3
8	24,9	432
12	31,9	520
16	40,9	653
20	52,6	793

NH_3-Druck, so bleibt es zunächst unverändert; bei 31,9 mm bildet sich dann quantitativ das Salz mit 1,5 NH_3, das nun unverändert bleibt, bis der Druck 520 mm erreicht hat: die Dissoziationsspannung des Salzes mit 3 NH_3. Ganz ähnlich verhalten sich Hydrate, die man z. B. rein darstellen kann, indem man Salze mit zuviel oder zuwenig Wassergehalt über verdünnter Schwefelsäure von bekannten H_2O-Dampfdruck stehen läßt. Es destilliert dann so lange H_2O vom Salz zu der H_2SO_4, bis sich das Hydrat gebildet hat, dessen H_2O-Tension kleiner oder gleich der der H_2SO_4 ist.

Es ist gleichgültig, ob bei derartigen Dissoziationen neben dem abgespaltenen Gas sich ein fremdes befindet oder nicht. Nur in dem einen Falle, daß mehrere Gase auftreten und eins derselben im Ueberschuß beigemengt wird, variiert das Verhalten etwas dem Massenwirkungsgesetz entsprechend. Solche Fälle sind: $NH_4SH = NH_3 + H_2S$ oder das Ammoniumkarbaminat, das 3 Gase liefert: $NH_3\,OCONH_2 = 2\,NH_3 + CO_2$. Im ersteren Falle ergibt das Massenwirkungsgesetz, daß:

$$K = \frac{p_{NH_3} \cdot p_{H_2S}}{\pi_{NH^4SH}}$$

bei Gegenwart des „Bodenkörpers", d. h. festen überschüssigen NH_4HS konstant ist (bei einer Temperatur). Machen wir nun p_{NH_3} künstlich größer, so muß p_{H_2S} abnehmen, damit K konstant bleibt. Dabei wird sich die Summe von $p_{NH_3} + p_{H_2S}$, d. h. der Gesamtdruck, verändern, wogegen das Produkt konstant bleibt. Die Zahlen der Tabelle gelten für 25,1° C. Während $p_1 + p_2$ stark variiert, bleibt $p_1 \cdot p_2$ praktisch konstant.

$p_{NH_3} = p_1$	$p_{H_2S} = p_2$	$p_1 + p_2$	$p_1 \cdot p_2$
250	250	501	62 800
208	294	502	61 000
417	146	563	61 000
453	143	596	64 800

In praxi sind derartige Dissoziationserscheinungen oft schwer zu messen. Beim Ansteigen mit der Temperatur stellt sich meist rasch für jede Temperatur ein bestimmter Druck ein, der aber beim Wiederheruntergehen mit der Temperatur sich nur langsam wieder ermäßigt, da jetzt das Gas

in die Poren des Körpers hineindiffundieren muß. Es ist daher zweckmäßig, mit möglichst kleinen Mengen zu arbeiten und womöglich eine Lösung des festen Körpers anzuwenden, z. B. $CaCO_3$ in geschmolzenem K_2CO_3, da diese Lösung, solange noch festes $CaCO_3$ als Bodenkörper in ihr liegt, genau dieselbe Dissoziationsspannung zeigt wie reines $CaCO_3$ (natürlich, wenn die eigene Spannung des Lösungsmittels kleiner ist). Ferner können leicht sogenannte feste Lösungen des Gases im Bodenkörper oder der festen Restkörper ineinander auftreten, die gerade bei wichtigen Fällen, wie den Metalloxyden, Fe_2O_3 usw., Messungen unreproduzierbar machen.

Dissoziationserscheinungen treten natürlich auch in fest-flüssigen Systemen auf. Wird ein fester dissoziierbarer Körper, z. B. ein Hydrat, ein Doppelsalz, ein Racemkörper, der sich in die d- und l-Modifikation spalten kann, in ein Lösungsmittel gebracht, so ist die Konzentration der undissoziierten Moleküle konstant c, solange der Bodenkörper vorhanden ist. Die Konzentrationen der Spaltungsprodukte c_1 und c_2 dagegen stehen nach dem Massenwirkungsgesetz in der Beziehung $kc = c_1 . c_2$, d. h es liegt genau derselbe Fall wie vorhin beim NH_4SH vor. Sehr ausführlich ist dieser Fall am Beispiel des Anthracenpicrats durchgeführt worden, sowie bei zahlreichen Doppelsalzen (van 't Hoff).

Literatur. *Im allgemeinen:* ***Nernst,*** *Theoretische Chemie. Stuttgart 1909, Enke 6. Aufl.* — *Im speziellen:* ***Brill,*** *Zeitschr. Physik. Chem.* 37, *735, 1907.* — ***Preuner und Schupp,*** *Ebenda* 48, *129, 1909.* — ***W. Nernst,*** *Zeitschr. Elektrochem.* 9, *622, 1903.* — ***W. Nernst,*** *Ann. Phys. Jubelband Boltzmann 904, 1904.* — ***Stafford,*** *Zeitschr. Phys. Chem.* 77, *66, 1911.* — ***W. Nernst,*** *Ebenda* 8, *110, 1891.* — ***Ruer,*** *Metallographie. Hamburg 1907, S. 78 u. 99.* — ***Behrend,*** *Zeitschr. Phys. Chem.* 15, *183, 1894.* — ***J. H. van't Hoff,*** *Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.*

H. v. Wartenberg.

Dissoziation.

Elektrolytische Dissoziation.

1. Entwickelung des Begriffes. 2. Methoden zur quantitativen Bestimmung der Dissoziation. 3. Dissoziationswärme. 4. Dissoziationskonstante.

1. Entwickelung des Begriffs. Die Tatsache, daß der elektrische Strom beim Durchgange durch Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen Zersetzung hervorruft, fand ihre nächstliegende Deutung in der Annahme, daß der Strom die Zerreißung der Moleküle des Elektrolyten in ihre entgegengesetzt geladenen Bestandteile bewirkt. Daß die Zersetzungsprodukte nur an den Elektroden erscheinen, den Metallen, welche die Ein- und Austrittsstellen des Stromes zum elektrolytischen Leiter bilden, führte Grotthus (1805) darauf zurück, daß im Inneren des Elektrolyten jedes aus seinem Molekülverbande sich entfernende geladene Teilchen (Ion) in seiner Nähe ein entgegengesetzt geladenes Teilchen eines anderen Moleküls findet und sich mit diesem zu einem Molekül zusammenschließt. Nur an den Elektroden ist dies nicht der Fall und hier sehen wir daher die Produkte der elektrolytischen Zersetzung auftreten.

Zur Erklärung der neben der Abscheidung an den Elektroden im Laufe der Elektrolyse allmählich in das Innere vorrückenden Konzentrations-Aenderungen bildete Hittorf (1853—1859) auf der von Grotthus gegebenen Grundlage die Anschauung aus, daß die beiden Ionen bei Stromdurchgang durch den Elektrolyten die Strecke aus einem Molekularverband in den anderen mit verschiedener Geschwindigkeit zurücklegen.

Die Untersuchung endlich der Leitfähigkeit von Elektrolyten (siehe den Artikel „Elektrolytische Leitfähigkeit") führte F. Kohlrausch (1885) zu dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen: In sehr verdünnten Lösungen ist die Beweglichkeit eines Ions eine ihm eigentümliche Größe, unabhängig von der Natur des mit ihm „verbundenen" anderen Ions.

Die scheinbar naheliegende Folgerung, daß die elektrisch geladenen Bruchstücke der Moleküle, die „Ionen", auch außerhalb des Molekülverbandes und zwar nicht nur vorübergehend existieren können, war eine der herrschenden chemischen Auffassung so fremde, daß sie nicht gezogen wurde, trotzdem ihre Notwendigkeit von Clausius bereits von anderem Gesichtspunkte aus erwiesen war. Bestände nämlich die Stromwirkung im Inneren einer Lösung darin, daß die mit endlicher Kraft zusammengehaltenen Teile des Elektrolyten, z. B. KCl, auseinandergerissen würden, so bedürfte es zum Stromdurchgang einer bestimmten, die chemische Verwandtschaft überwindenden elektromotorischen Kraft. Das ist, wie wir später sehen werden, für die Ausscheidung der Bestandteile des Elektrolyten an den Elektroden auch der Fall. Umgehen wir aber diese wirkliche Zersetzung des Elektrolyten an den Elektroden, indem wir sogenannte unpolarisierbare Elektroden verwenden, z. B. Kupfer in Kupfersulfat, Zink in Zinksulfat usw., wobei nach außen alles unverändert bleibt — so genügt schon die kleinste elektromotorische Kraft, um Stromdurchgang zu erzeugen. Clausius schloß daraus, daß die stromleitenden Salzteile in Lösung dissoziiert seien, wenn auch

nur vorübergehend und in verschwindender Menge.

Auch Helmholtz war auf Grund ähnlicher Ueberlegungen zu dem Schluß gelangt, daß „der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen keine chemischen Kräfte entgegenstehen können".

Das Ziel, das sich in Richtung der Wege von Hittorf-Kohlrausch einerseits und von Clausius-Helmholtz andererseits gezeigt hatte, wurde von Arrhenius auf einem dritten, von anderem Forschungsgebiete ausgehenden Wege erreicht. Es ist das Verdienst von Arrhenius, die Dissoziationshypothese der quantitativen Forschung zugänglich gemacht zu haben. Er zeigte, daß nicht nur vorübergehend und in minimaler Menge freie Ionen in Lösungen existieren können, sondern daß sich ihre Menge in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, Konzentration, Temperatur usw. angeben läßt.

Die Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung war ihrer Konzentration proportional gefunden worden und zwar ist die Aenderung aller dieser Größen gegenüber denjenigen des reinen Lösungsmittels für verschiedene gelöste Stoffe die gleiche, wenn deren Mengen im Verhältnis der Molekulargewichte stehen. Diese einfache Gesetzmäßigkeit der seit langem häufig untersuchten Größen hatte sich aber erst gezeigt, als man davon absah, die nächstliegenden Beispiele zu wählen, nämlich die Lösungen der einfachen anorganischen Salze in Wasser. Diese hatten Werte ergeben, welche von den jener einfachen Gesetzmäßigkeit entsprechenden stets in der Richtung abweichen, daß eine größere Anzahl von Molekülen vorhanden zu sein schien, als aus der gelösten Menge zu berechnen war. Man mußte sich hier damit begnügen, für jeden solchen Stoff denjenigen Faktor anzugeben, mit welchem der geforderte Wert für die Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung zu multiplizieren war, um die gefundenen Werte zu geben.

Zu dieser Gruppe von Erscheinungen kam eine neue, deren Gesetzmäßigkeit und Ausnahmen ganz den bei jenen gefundenen entsprachen. Auch der osmotische Druck (siehe die Artikel „Osmotische Theorie" und „Lösungen") ergab für verschiedene gelöste Stoffe den gleichen Wert, wenn auf gleiche Mengen von Lösungsmittel die gleiche Anzahl gelöster Grammoleküle kam. Vorausgesetzt, daß gewisse nicht salzartige, zumeist organische Stoffe, wie Rohrzucker, Harnstoff usw. in Lösung waren. Für Stoffe dagegen wie Chlorkalium übertraf wieder der gemessene Wert den aus dem Molekulargewicht berechneten und wenn man für jedes Salz den Faktor i ermittelte, mit welchem der berechnete Wert zu multiplizieren war, um den gefundenen zu geben, so war dieser Faktor gleich dem aus dem Dampfdruck, Siedepunkt und Gefrierpunkt erhaltenen.

In seiner Theorie der Lösungen faßte van't Hoff alle die genannten Gesetzmäßigkeiten unter einheitlichem Gesichtspunkt zusammen. Er leitete aus den Beobachtungen von Pfeffer über den osmotischen Druck von Rohrzuckerlösungen bei verschiedener Konzentration und verschiedenen Temperaturen die Gültigkeit der Avogadroschen Regel für gelöste Stoffe ab: der osmotische Druck des gelösten Rohrzuckers ist gerade so groß wie der Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und wenn die gelöste Substanz den gleichen Raum bei gleicher Temperatur in Gasform erfüllend zurückbliebe; es gilt für gelöste Stoffe wie für Gase die Gasgleichung $pv = RT$ (siehe die Artikel „Lösungen" und „Molekularlehre").

Van't Hoff zeigte, daß der osmotische Druck ein Maß ist für den Arbeitsaufwand, welcher für die Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel erforderlich ist. Eben dieselbe Arbeit kann auf anderem Wege geleistet werden, indem z. B. reines Lösungsmittel aus der Lösung zum Verdampfen oder zum Ausfrieren gebracht wird.

Eine Deutung für die Abweichung der wässerigen Salzlösungen von den z. B. bei Rohrzucker aus der gelösten Molekülzahl berechneten Normalwerten für jene Trennungsarbeit — gemessen direkt am osmotischen Druck oder indirekt an der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung — gab die Theorie von van't Hoff nicht. Arrhenius erkannte das Gemeinsame der nicht „normal" sich verhaltenden Stoffe darin, daß sie in Lösung den elektrischen Strom leiten. Daß die Fähigkeit dazu in engem Zusammenhange stehen muß mit der Ursache, welche zur Abweichung von den Normalwerten des osmotischen Druckes usw. führte, ging schon daraus hervor, daß, wie die Leitfähigkeit, so auch jene Abweichungen um so mehr anstiegen, in je mehr Wasser ein Grammolekül eines Salzes gelöst war.

Van't Hoff hatte die Gültigkeit der Avogadroschen Regel für gelöste Stoffe erwiesen. Abweichungen der Gase von dieser Regel z. B. bei der Dampfdichtebestimmung in der Richtung, daß die gefundenen Werte auf eine kleinere, als die aus der eingewogenen Menge berechnete Molekülzahl führten (wie z. B. beim Benzoldampf oder Essigsäuredampf), waren auf eine Assoziation, die Bildung von Doppelmolekülen $(C_6H_6)_2$, $(CH_3COOH)_2$ usw., zurückgeführt

worden. Die Ergebnisse in umgekehrter Richtung, z. B. beim Chlorammonium oder beim Jod, führten entsprechend zur Annahme einer Dissoziation

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl; \quad J_2 = J + J.$$

Es schien nur eines konsequenten Weiterschreitens auf dem Wege von van't Hoff zu bedürfen, um bei Lösungen zu den gleichen Annahmen zu kommen. Derjenigen einer Assoziation — für die wenigen Fälle, welche sie forderten — stand keinerlei Schwierigkeit im Wege, wohl aber schien es vom Standpunkte der Chemie undenkbar, in Lösung eine Dissoziation von Salzmolekülen in ihre Komponenten, etwa von Chlornatrium in Natrium und Chlor anzunehmen. War doch die heftige Einwirkung des metallischen, molekularen Natriums auf Wasser bekannt; um wieviel mehr glaubte man sie den Natriumatomen in Lösung zuschreiben zu müssen. Nun weist aber die Fähigkeit solcher Lösungen, den elektrischen Strom zu leiten, darauf hin, daß man es hier nicht mit chemischen Atomen — wie etwa beim Zerfall des gasförmigen molekularen Jods J_2 in J-Atome — zu tun hat. Aus den Ergebnissen bei der Elektrolyse, insbesondere aus den von Hittorf und von Kohlrausch angeführten Tatsachen, folgt vielmehr, daß die Bruchstücke der Salzmoleküle in Lösung, die Ionen, entgegengesetzte elektrische Ladung tragen und damit andere Eigenschaften haben als neutrale Atome. Und nur diese elektrisch geladenen Ionen sind es, welche die Leitung des Stromes in der Lösung übernehmen.

2. Methoden zur quantitativen Bestimmung der Dissoziation (s. auch den Artikel „Chemisches Gleichgewicht"). Die neue Erkenntnis von Arrhenius geht dahin, daß die Fähigkeit einer Lösung, den elektrischen Strom zu leiten, ein Maß gibt für die Anzahl der in der Lösung vorhandenen freien Ionen (s. den Artikel „Elektrolytische Leitfähigkeit"). Befindet sich ein Grammolekül NaCl in Lösung, so wächst seine Leitfähigkeit mit der Menge des Wassers bis zu einem Maximum Λ_∞. Dieses ist dann eingetreten, wenn durch weitere Verdünnung die Zahl der stromleitenden freien Ionen aus dem Grammolekül NaCl nicht mehr wachsen kann, d. h. wenn das gesamte NaCl dissoziiert ist. In allen anderen Fällen muß die Leitfähigkeit des Grammoleküls NaCl kleiner sein als Λ_∞. Der Bruchteil α des Grammäquivalents, der in einer Lösung von der Leitfähigkeit Λ dissoziiert ist, ist also gegeben durch das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha$. α ist der Dissoziationsgrad der Lösung.

Arrhenius zeigte, daß in jeder der Methoden, welche den osmotischen Druck direkt oder indirekt zu messen erlauben, ein zweiter Weg gegeben ist, um den Dissoziationsgrad einer Lösung zu ermitteln. Schreibt man nämlich allen aus dem gelösten Stoff stammenden Einzelindividuen, d. h. wie jedem Molekül, so auch jedem freien Ion die gleiche Einwirkung auf den osmotischen Druck zu, so muß sich aus dem gemessenen Mehrbetrag des osmotischen Druckes über den für „normales" Verhalten berechneten der Bruchteil nicht „normaler" Moleküle, d. h. der Dissoziationsgrad, berechnen lassen.

Führen wir die Berechnung an der in der Handhabung einfachsten indirekten Methode zur Messung des osmotischen Druckes aus, der Messung des Gefrierpunktes. Es soll der Dissoziationsgrad α einer Lösung bestimmt werden, in welcher eine bekannte Menge KCl enthalten ist. Die Messung des Gefrierpunktes der Lösung ergibt eine Erniedrigung gegenüber dem des Wassers um t^0. Wäre keine Dissoziation vorhanden, so würde aus der im Liter der Lösung befindlichen Anzahl von Grammolekülen KCl sich der Gefrierpunkt angeben lassen. Wir wissen ja aus den Messungen nicht dissoziierter Substanzen, daß ein Grammolekül in einem Liter Wasser den Gefrierpunkt um $1{,}86^0$ erniedrigt. Die daraus berechnete Gefrierpunktserniedrigung für unsere KCl-Lösung wäre $t_0{}^0$. Mit Kenntnis dieser beiden Werte können wir den Dissoziationsgrad α der Lösung angeben. Durch die Dissoziation bis zum Grade α ist die Zahl der Gefrierpunkterniedrigenden Einzelindividuen vermehrt worden. Wäre z. B. für die KCl-Lösung $\alpha = \frac{4}{5}$, so wären von 100 gelösten Molekülen $\frac{4}{5} . 100 = 80$ dissoziiert und der Rest $\left(1 - \frac{4}{5}\right) 100 = 20$ nicht dissoziiert. Jedes dissoziierte Molekül würde hier zwei Ionen liefern. Statt der gelösten 100 Moleküle wirkten also auf den Gefrierpunkt die Summe der nicht dissoziierten Moleküle und der Ionen, also $20 + 2 . 80 = 180$. Allgemein: die gelöste Menge gleich 1 gesetzt, ist $1 - \alpha$ die Anzahl der nicht dissoziierten Moleküle und $2\,\alpha$ die Anzahl der Ionen. Es sind also vorhanden $1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ Moleküle + Ionen. Für diesen Zustand der Lösung gilt die experimentell gefundene Gefrierpunktserniedrigung t^0. Die für die gelöste Menge unter Annahme fehlender Dissoziation sich berechnende „normale" Gefrierpunktserniedrigung war $t_0{}^0$. Es ist also

$$\frac{1 + a}{1} = \frac{t}{t_0}; \quad a = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Zerfällt ein Molekül bei der Dissoziation

nicht in zwei (wie KCl), sondern in n Ionen [z. B. $K_2(SO_4)$ in 3, $K_4(FeCy_6)$ in 5], so ist die Gesamtzahl

$$1 - \alpha + n\alpha = 1 + (n - 1)\,\alpha = \frac{t}{t_0}.$$

Die auf den beiden völlig verschiedenen Wegen, durch Messung der Leitfähigkeit und durch direkte oder indirekte Messung des osmotischen Druckes erhaltenen Zahlenwerte für α verglich Arrhenius und fand Uebereinstimmung. Von dem Grade dieser Uebereinstimmung mag die folgende Zusammenstellung nach van't Hoff und Reicher ein Bild geben. Es sind darin die Werte von $i = 1 + (n - 1)\,\alpha$ verzeichnet, d. i. derjenige Faktor, welcher angibt, in welchem Verhältnis die Molekülzahl durch die Dissoziation vergrößert ist. i_1 fand de Vries aus Messungen des osmotischen Druckes (er verwendete die plasmolytische Methode, bei welcher von einer halbdurchlässigen Membran umgebene Pflanzenzellen in Lösungen verschiedener Konzentration gebracht und diejenigen aufgesucht wurden, in welchen die Zelle sich weder ausdehnte noch zusammenzog, welche also Wasser weder zum Ein- noch zum Heraustreten brachten, d. h. gleichen osmotischen Druck, wie der Zellinhalt hatten. Indem er so z. B. eine Zuckerlösung mit einer Chlorkaliumlösung von gleichem osmotischen Druck, aber verschiedenem Molekulargehalt verglich, ergab sich das i für die letztere). i_2 ist der aus der Gefrierpunktserniedrigung von Arrhenius und i_3 der aus der Leitfähigkeit von van't Hoff und Reicher ermittelte Wert.

Salz	Konzentration in Gramm-äquivalenten	i_1 osm. Druck	i_2 Gefrierpunkt	i_3 Leitfähigkeit
KCl	0,14	1,81	—	1,86
$Ca(NO_3)_2$	0,18	2,48	2,47	2,46
$MgSO_4$	0,38	1,25	1,20	1,35
LiCl	0,13	1,92	1,94	1,84
$SrCl_2$	0,18	2,69	2,52	2,51

Mit der Verfeinerung der Methoden gestaltete sich die Uebereinstimmung noch vollkommener. So fand Loomis für KCl:

Molekulargehalt	i aus dem Gefrierpunkte	i aus der Leitfähigkeit
0,1	1,857	1,864
0,05	1,886	1,888
0,02	1,911	1,922
0,01	1,941	1,941

Um den Dissoziationsgrad schwacher, d. h. wenig dissoziierter Elektrolyte, wie Essigsäure, aus der Leitfähigkeit zu berechnen, fehlt zunächst die Kenntnis von Λ_∞. Denn das Aequivalentleitvermögen nähert sich hier nicht einem annähernd konstanten Werte, welcher die Extrapolation auf den Wert für unendliche Verdünnung erlaubt. Die Gleichung von Kohlrausch:

$$\Lambda_\infty = l_K + l_A$$

ergibt aber eine indirekte Bestimmung von Λ_∞. Wir untersuchen statt der schwachen Essigsäure eines ihrer Neutralsalze, die sämtlich stark dissoziiert sind, und zwar ein solches, für welches die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations l_K bekannt ist, z. B. Natriumacetat. Die Ermittelung von Λ_∞ ergibt dann für das Essigsäure-Ion $l_A = \Lambda_\infty - l_K$, und da aus Messungen an starken Säuren das l_K für das Wasserstoff-Ion bekannt ist, so ergibt sich das direkt nicht zu ermittelnde Λ_∞ für die Essigsäure und man kann somit aus der Leitfähigkeit Λ der Essigsäure bei irgendeiner Konzentration den dieser Konzentration zukommenden Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ angeben.

3. Dissoziationswärme (s. auch den Artikel „Thermochemie".) Auch das thermochemische Verhalten der Elektrolyte findet seine Deutung in der Dissoziationstheorie. Beim Zusammenbringen von verdünnter Salzsäure mit verdünnter Natronlauge erhält man pro Gramm-Aequivalent die Wärmemenge von 13700 Kalorien. Ebendieselbe Zahl findet man, wenn man statt der Salzsäure eine andere (gut leitende) Säure und statt der Natronlauge eine andere derartige Base nimmt. Diese Tatsachen finden ihre zusammenfassende Begründung in der Dissoziationstheorie. Die stark dissoziierten Salze KCl, NaCl usw. sind in verdünnter Lösung nur in Form freier Ionen vorhanden und es ist daher kein Grund zu einem chemischen Vorgang und damit zu einem Wärmeeffekt gegeben, wenn diese Lösungen gemischt werden. Dasselbe ist bei HCl und HNO_3 der Fall und ebenso auch bei KOH und NaOH. Bringt man dagegen HCl und NaOH zusammen, d. h. freie Wasserstoff-, Chlor-, Natrium- und Hydroxylionen, so bleiben die Chlor- und Natriumionen unverändert, Wasserstoff- und Hydroxylionen aber vereinigen sich zu Wasser entsprechend der Tatsache, daß Wasser ein außerordentlich schlechter Leiter, also fast völlig undissoziiert ist. Die Gleichung ist hiernach also zu schreiben:

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} + H_2O.$$

Die Neutralisationswärme starker Säuren und Basen ist demnach nichts anderes als die Bildungswärme des Wassers aus Wasser-

stoff- und Hydroxylionen. Die früher auffallende Tatsache, daß diese Wärmetönung von dem Anion der Säure und dem Kation der Base unabhängig ist, erweist sich jetzt als von der Dissoziationstheorie gefordert. Zugleich sieht man, daß diese Forderung nur erfüllt sein kann bei stark dissoziierten Stoffen. Die schwach dissoziierte Essigsäure z. B. muß bei ihrer Neutralisation mit Natronlauge erst in die Ionen aufgespalten werden und um die Wärmemenge, welche diesem Vorgange entspricht, muß die normale Neutralisationswärme verändert erscheinen. Je nachdem die gefundene Wärmetönung größer oder kleiner ist als 13700 Kalorien, wird sich die Dissoziation der schwachen Säure oder Base als unter Wärmeentwickelung oder Wärmeverbrauch verlaufend zu erkennen geben. So findet man bei Neutralisation von Kalilauge mit der wenig dissoziierten Essigsäure 13400 Kalorien, mit der gleichfalls schwachen Flußsäure 16270 Kalorien. Die Dissoziationswärme der Essigsäure ist also positiv 13700 — 13400 = 300 Kalorien, die der Flußsäure negativ 13700 — 16270 = — 2570 Kalorien.

4. **Dissoziationskonstante** (s. auch den Artikel „Chemisches Gleichgewicht"). Wir haben gesehen, daß der Dissoziationsgrad, d. h. der in Ionen zerfallene Bruchteil der überhaupt vorhandenen Moleküle des Elektrolyten aus der Gefrierpunktserniedrigung und den ihr entsprechenden Methoden ebenso wie aus der Leitfähigkeit sich ergibt. Der so charakterisierte Zustand der Lösung ist nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie kein ruhender, sondern er erhält sich im Schwanken um einen konstant bleibenden Mittelwert: das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Molekülen und Ionen ist kein statisches, sondern ein kinetisches. Es findet fortwährend Zerfall von Molekülen KA und Wiedervereinigung von Kationen K und Anionen A statt. Wenn wir diese Teilvorgänge in der Vorstellung trennen, so haben wir die Wiedervereinigung um so häufiger in der Zeiteinheit anzunehmen, je öfter ein Kation mit einem Anion zusammenstößt. Man kann also die Geschwindigkeit v_1 dieses Teilvorgangs, der Wiedervereinigung, proportional der Konzentration von Anion c_A und Kation c_K, d. h. proportional dem Produkt beider Konzentrationen setzen:

$$v_1 = k_1 . c_K . c_A,$$

worin k_1 ein Proportionalitätsfaktor ist. Andererseits wirkt auf jedes vorhandene Molekül KA die dissoziierende Kraft des Wassers (dessen Konzentration in verdünnten Lösungen bei dem großen Ueberschuß des Wassers als Lösungsmittel konstant zu setzen ist). Es werden also in der Zeiteinheit um so mehr Moleküle zerfallen, je mehr vorhanden sind, d. h. die Geschwindigkeit v_2 dieses Teilvorganges ist

$$v_2 = k_2 . c_{KA},$$

wobei wieder k_2 ein Proportionalitätsfaktor ist. Es ist nicht möglich, die Einzelgeschwindigkeiten v_1 und v_2 in unserem Falle zu messen. Wir können von ihnen nur aussagen, daß das Gleichgewicht zwischen Dissoziation und Wiedervereinigung dadurch charakterisiert ist, daß $v_1 = v_2$ ist. Es ist also im Gleichgewicht:

$$k_1 . c_K . c_A = k_2 . c_{KA}$$

$$\frac{c_K . c_A}{c_{KA}} = \frac{k_2}{k_1}$$

und $\frac{k_2}{k_1} = K$ gesezt:

$$\frac{c_K . c_A}{c_{KA}} = K.$$

Dies ist der Ausdruck für das **Gesetz der chemischen Massenwirkung**, das für Nichtelektrolyte, angewandt also auf die reagierenden neutralen Molekülarten, von Williamson, Guldberg und Waage, Pfaundler u. a. erwiesen worden ist. Auf die elektrolytische Dissoziation hat es Ostwald angewendet. Er zeigte an einer großen Anzahl organischer Säuren, daß ihr durch Messung der Leitfähigkeit ermittelter Dissoziationsgrad für verschiedene Verdünnungen sich mit dem Gesetz, das er in dieser speziellen Form als **Verdünnungsgesetz der Elektrolyte** bezeichnete, in Uebereinstimmung fand. Da bei der Auflösung eines binären Elektrolyten die Zahl der positiven und negativen Ionen gleich ist, so vereinfacht es sich (wenn c_I die Konzentration des einen Ions und c_M die der Moleküle bedeutet) zu

$$\frac{c_I^2}{c_M} = K.$$

Wenn bei der Gesamtkonzentration c des gelösten Stoffes der Dissoziationsgrad α ist, so ist die Konzentration jedes der Ionen $c_I = \alpha . c$ und die Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle $c_M = (1 - \alpha)$ c, also

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Um den Sinn der Dissoziationskonstante K anschaulich zu machen, setze man c = K, die Konzentration gleich dem Werte der Dissoziationskonstanten; dann wird $\alpha^2 = 1 - \alpha$ und $\alpha = 0{,}618$, d. h. die Dissoziationskonstante ist diejenige Konzentration, bei welcher der Dissoziationsgrad 0,618 beträgt. Oder man setze $\alpha = \frac{1}{2}$, dann wird $K = \frac{1}{2}$ c, d. h. die Dissoziationskonstante ist die Hälfte derjenigen Konzentration, bei welcher der Elektrolyt zur Hälfte dissoziiert ist.

Man erhält also die Dissoziationskonstante

K, indem man den Dissoziationsgrad α für irgendeine Konzentration c feststellt, sei es durch Messung des osmotischen Druckes (Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw.), sei es durch Messung der Leitfähigkeit Λ bei dieser Konzentration, nachdem Λ_∞ auf dem oben angegebenen Wege durch Untersuchung der Leitfähigkeit eines Neutralsalzes bekannt geworden ist.

Ist die Dissoziationskonstante K für einen Elektrolyten einmal bestimmt, so ist, wenn man in die obige, nach α aufgelöste Gleichung den Wert für K einsetzt, für jede Konzentration c′ der Dissoziationsgrad α' anzugeben. Die Prüfung der Gleichung bestand darin, daß der so berechnete Wert für den Dissoziationsgrad mit dem direkt aus der Leitfähigkeit bei der betreffenden Konzentration gefundenen verglichen wurde. So fanden van't Hoff und Reicher für Essigsäure nach Ermittelung der Konstanten K = 0,0000178 folgende Werte für den Dissoziationsgrad bei verschiedenen Verdünnungen:

$v = \frac{1}{\eta}$	100 α aus Leitfähigkeit Λ	100 α aus K berechnet
0,994	0,402	0,42
2,02	0,614	0,60
15,9	1,66	1,67
18,1	1,78	1,78
1 500	14,7	15,0
3 010	20,5	20,2
7 480	30 1	30,5
15 000	40,8	40,1

Eine ebenso gute Uebereinstimmung lieferten mehrere Hunderte von Säuren und Basen. Ihnen allen gemeinsam ist, daß sie nur schwach dissoziiert sind, daß also wie bei Essigsäure und Ammoniak Λ_∞ experimentell nicht erreichbar ist.

Bemerkt sei, daß für den Fall sehr geringer Dissoziation, für den Fall also, daß in der Formel $K = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c}$ der Wert von α gegen 1 verschwindet, die Verhältnisse leicht zu überblicken sind unter Berücksichtigung der sich ergebenden Vereinfachung, daß dann die Konzentration der Ionen proportional ist der Wurzel aus der Gesamtkonzentration: αc prop. $\sqrt{c}$.

Für stark dissoziierte Elektrolyte versagt die Ostwaldsche Formel, so für alle Neutralsalze und für die starken Säuren und Basen. Versucht man z. B. für Chlorkalium aus den für verschiedene Konzentrationen gemessenen Dissoziationsgraden α die Konstante K zu berechnen, so ergibt sich:

Molekulargehalt	α	K
0,0001	0,987	0,0075
0,001	0,972	0,0337
0,01	0,934	0,1322
0,1	0,853	0,6230
1,0	0,748	2,2200

also eine Veränderlichkeit des Wertes für K um das 400fache.

M. Rudolphi gab den Hinweis, daß der Ausdruck $\frac{\alpha^2\sqrt{c}}{1-\alpha}$ der Forderung der Konstanz bei verschiedenen Verdünnungsgraden für starke Elektrolyte besser genügt und van't Hoff fand dafür den Ausdruck $\frac{\alpha^3 . c}{(1-\alpha)^2} = K$.

Der Grund aber für die Abweichung der starken Elektrolyte von der einfachen Form des Massenwirkungsgesetzes hat sich bisher nicht auffinden lassen. Möglich, daß hier physikalische Ursachen wirksam sind wie die Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekülen oder Ursachen mehr chemischer Natur, wie die Selbstkomplexbildung, derzufolge in KCl-Lösungen ein Zerfall in K und das komplexe Ion KCl_2 eintreten kann, oder daß Hydratbildung mitwirkt, die alle dazu führen würden, daß die verwendeten Meßmethoden nicht den wahren Dissoziationsgrad ergeben, weder die Leitfähigkeit, von der man das aus einem anderen Grunde ohnehin annehmen muß, noch auch die osmotischen Methoden. Jedenfalls war diese Unstimmigkeit hier hervorzuheben, da sie ein vielbearbeitetes Problem bildet, von dessen Erledigung eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse vom Zustande gelöster Stoffe erwartet werden darf.

Literatur. ***Sv. Arrhenius,*** *Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1901.* — ***W. Ostwald,*** *Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 4. Aufl. Leipzig 1909.* — ***W. Nernst,*** *Theoretische Chemie, 6. Aufl. Stuttgart 1909.* — ***M. Le Blanc,*** *Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl. Leipzig 1906.* — ***R. Abegg,*** *Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Stuttgart 1903.* — ***A. Coehn,*** *Elektrochemie in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, IV, 10. Aufl. Braunschweig 1909.*

A. Coehn.

Dodonaeus

Rembertus.

Rembert Dodoens wurde im Jahre 1517 zu Mecheln geboren, studierte frühzeitig in Löwen und wurde schon mit 18 Jahren Lizentiat der Medizin. Daneben betrieb er hauptsächlich Astronomie, Geographie und besonders Botanik. Er besuchte noch viele deutsche, französische und italienische Universitäten (Näheres ist nicht bekannt), wahr-

scheinlich (nach Meerbeeck) zwischen 1535 und und 1546, und wurde 1548 Stadtarzt in seiner Vaterstadt. Dort widmete er seine Mußestunden der Botanik, in der er auch junge Männer unterwies. 1557 wurde ihm eine medizinische Professur in Löwen angeboten, die er jedoch der sehr ungünstigen Bedingungen wegen ausschlug. Eine sich ihm gegen 1568 bietende Gelegenheit, Leibarzt König Philipps II. von Spanien zu werden, ging auch unerfüllt vorüber. 1574 folgte er einem Rufe als Leibarzt Kaiser Maximilians II. nach Wien, wo er neben Clusius wirkte und seine Stellung von 1576 bis 1579 auch bei dessen Nachfolger Rudolf II. bekleidete. Auf der Rückreise hielt er sich zunächst in Köln auf und gelangte erst 1582 wieder nach Mecheln. Im selben Jahre übernahm er eine medizinische Professur in Leyden und starb im März 1585.

Ueber seine Werke sei folgendes bemerkt: Auf Veranlassung des Buchhändlers J. Vanderloe zu Antwerpen, der schon 1548 seine Isagoge cosmographia in astronomiam et geographiam gedruckt hatte, gab er 1552 als erstes botanisches Werk sein „De frugum historia liber unus etc.". Erwähnt sei ferner das „Cruydeboek etc." (1554); sein Hauptwerk sind die „Remberti Dodonaei Mechlinensis medici Caesarei stirpium historiae pemptades sex sive libri XXX (Antwerpen 1583, fol., welches 1305, teils fremde, teils eigene, vielfach schon in früheren, hier nicht erwähnten Schriften veröffentlichte, oft vorzügliche Abbildungen enthält, und 1616, lange nach seinem Tode, in 2. Auflage erschien). Die Beschreibungen der Pflanzen sind präzise und meist ausführlicher als bei seinen Vorgängern. Viele größere Gattungen und Familien, auch wo die Verwandtschaft nicht so augenfällig ist, treten bei seiner im übrigen noch rohen und unwissenschaftlichen Anordnung hervor. Auch seine freilich sehr kurze Erklärung der Pflanzenteile bedeutet einen Fortschritt gegen früher.

Litesatur. ***P. J. von Meerbeck,*** *Recherches historiques sur la vie et les ouvrages de Rembert Dodonaeus. Mecheln 1841, S. 354.* — ***Ernst H. F. Meyer,*** *Geschichte der Botanik, Bd. IV, S. 340 bis 350. Königsberg 1857.*

W. Ruhland.

Doebereiner
Johannes Wolfgang.

Geboren am 15. Dezember 1780 in Hof, gestorben am 24. März 1849 in Jena, wo er seit 1810 als Professor der Chemie und Pharmazie gewirkt hat. Nachdem er zuerst Apotheker, dann Fabrikant chemischer Präparate gewesen war, hat er sich durch Herausgabe verschiedener Lehrbücher verdient gemacht. Als scharfer Beobachter ist er imstande gewesen, eine Reihe ebenso wichtiger wie merkwürdiger Erscheinungen festzustellen, die vor ihm unbekannt waren, namentlich das Verhalten des Platins in fein zerteiltem Zustand Gasen gegenüber; er konstruierte daraufhin seine Zündmaschine. Seine zahlreichen Veröffentlichungen aus vielen Teilen der anorganischen und auch der organischen Chemie lassen die große Beobachtungsgabe Doebereiners erkennen. Sein spekulativer Sinn bekundete sich in seiner Triadenlehre, nach der Gruppen von drei ähnlichen Elementen mit bestimmten Unterschieden der Atomgewichte anzunehmen sind. Mit dieser Idee war er ein Vorläufer der späteren Begründer des periodischen Systems der Elemente. Ueber sein Leben und Wirken vgl. Vogels Gedenkrede in den Schriften der Bayrischen Akademie 1849.

E. von Meyer.

Dohrn
Anton.

Geboren am 29. Dezember 1840 in Stettin, gestorben am 26. September 1909 in München. Er interessierte sich schon als Knabe sehr lebhaft für die Entomologie und trat auch schon als Schüler mit einigen entomologischen Publikationen hervor. Seine zoologischen Studien in Königsberg, Bonn und Berlin enttäuschten ihn jedoch so, daß er sich mit dem Gedanken trug das Studium aufzugeben und Buchhändler zu werden. Noch rechtzeitig drangen die Ideen Darwins wie ein leuchtender Strahl in sein Leben. Besonders sind es Haeckel und Gegenbaur gewesen, die ihm die junge Lehre überlieferten. Auf ihren Rat hin habilitierte er sich auch 1868 in Jena für Zoologie. Bald jedoch traten seine Anschauungen in Gegensatz zu denen Gegenbaurs und Haeckels, so daß ein gedeihliches Wirken ihm nicht möglich schien. Zudem reifte in ihm der Plan zur Gründung einer zoologischen Meeresstation. 1870 ging Dohrn zur Verwirklichung dieses Plans nach Neapel. Bei Ausbruch des Krieges mußte er jedoch nach Deutschland zurückkehren, so daß er erst Herbst 1871 wieder in Neapel eintraf und sich dann dauernd dort ansiedelte. Mit außerordentlicher Geschicklichkeit und Energie ging er nun an die Verwirklichung seines Planes heran. Trotz ungeheurer Schwierigkeiten konnte er im März 1874 die zoologische Station eröffnen. Seine Leistung erscheint noch bedeutender, wenn man sich vorstellt, daß er — wie er selbst sagt — ohne jedes Vorbild, mit durchaus unzureichenden Geldmitteln versehen, völlig geschäftsunkundig, im fremden Lande, dessen Sprache er so gut wie gar nicht handhaben konnte, einen Vertrag mit der Verwaltung einer Stadt unterzeichnete, die zu den schwierigst zu behandelnden in ganz Italien gehört. Nun galt es, dem jungen Unternehmen auch Ansehen in Deutschland und überhaupt in der Welt zu verschaffen, und bald hatte er die Genugtuung, daß die bedeutendsten Vertreter der Biologie der ganzen Welt seiner Station zuströmten. Die Entstehung und Festigung der Zoologischen Station, zu der Anfangs Dohrns Vater das Kapital nur nach heftigen Konflikten mit seinem Sohne hergab, beruht auf zwei originellen Ideen, die eine war, daß er mit dem Laboratorium ein öffentliches Aquarium verband, dessen Gewinn der Wissenschaft selbst zugute kommen sollte. Bald jedoch reichten die Einnahmen aus dem Aquarium für die Kosten des Betriebes nicht mehr aus, und so faßte er den zweiten Hauptgedanken, der Station Mittel durch Vermieten von Arbeitsplätzen an Regierungen und Korporationen zu verschaffen. Dadurch gewann die Station den

rühmlich bekannten internationalen Charakter. Durch diese glücklichen Gedanken Dohrns steht die zoologische Station in der Villa Nazionale in dem Golf von Neapel vollständig auf eigenen Füßen, ein Wahrzeichen deutscher Energie und ein Markstein in der Geschichte der aufstrebenden biologischen Wissenschaften.

Es erübrigt sich jetzt noch Dohrn als Forscher zu würdigen. Im Anfang liegen seine Arbeiten hauptsächlich auf systematisch-entomologischem Gebiete. Diese Arbeiten gipfeln in der Monographie der Pantopoden, die im Jahre 1881 erschienen ist. Nach Abschluß dieses Werkes wandte er sich vollständig der Urgeschichte der Wirbeltiere zu. Den Grundplan zu diesen beabsichtigten Arbeiten hatte er schon 1875 in einer viel beachteten Schrift „Der Ursprung der Wirbeltiere und das Prinzip des Funktionswechsels" dargelegt. Es folgen nun bis 1907 in ununterbrochener Reihenfolge 25 Publikationen unter dem Titel „Studien zur Urgeschichte des Wirbeltierkörpers".

Literatur. *Th. Boveri, Anton Dohrn. Gedächtnisrede, gehalten auf dem Internationalen Zoologen-Kongress in Graz am 18. August 1910.*

W. Harms.

Dolinen

sind trichterförmige durch das in Spalten hineinstürzende Wasser ausgewaschene bis 120 m breite und 20 m tiefe Einsenkungen der Erdoberfläche im Karst. In ihnen sammelt sich auf dem sonst kahlen Karstplateau der Humus an und sie sind deshalb zumeist die einzigen Träger der Vegetation (vgl. den Artikel „Meteorwasser").

Dollond
John.

Geboren am 10. Juni 1706 in Spitalfields bei London, gestorben am 30. November 1761 in London. Er war der Sohn eines nach England geflüchteten französischen Protestanten. Bis 1752 war er Seidenweber, beschäftigte sich aber aus Liebhaberei mit Optik und Astronomie. Mit seinem Sohn Peter, der gelernter Optiker war, errichtete er eine optische Werkstätte. Nachdem 1754 der Schwede Klingenstierna achromatische Prismen konstruiert hatte, gelang es Dollond 1757 achromatische Linsen aus konvexem Kron- und konkavem Flintglas und mit ihrer Hilfe vortreffliche Fernrohre herzustellen.

Literatur. *Montucla, Histoire de Mathematiques, Paris, XII. Jahrg., Bd. III, S. 448. — Bailly, Histoire de l'Astronomie moderne, Paris 1785, Bd. III, S. 116. — Kelly, Life of J. D., 3. Ausg., London 1808. — Peter Dollond. Account of the discovery by the late J. D., London 1789.*

E. Drude.

Dolomieu
Déodat Guy Silvain Tancrède Gratet de.

Geboren am 24. Juni 1750 zu Dolomieu bei La Tour-du-Pin (Dauphiné); gestorben am 26. November 1801 zu Châteauneuf (Saône-et-Loire). Seltsame durch seine Zugehörigkeit zum Malteserorden bedingte Lebensschicksale bezeichnen den Anfang und das Ende seiner Laufbahn. Nach seinen Erstlingsarbeiten in Metz, u. a. auch Uebersetzungen von Werken T. Bergmans und A. von Cronstedts ins Italienische, wurde er 1775 zum Korrespondenten der Akademie zu Paris ernannt und widmete sich von da an ausschließlich der Wissenschaft. Forschungsreisen durch Portugal, Spanien, Sizilien, die Pyrenäen und nach Süditalien (anläßlich des kalabrischen Erdbebens 1783), durch Alpen, Apennin, Auvergne und Vogesen und die daraus hervorgegangenen Veröffentlichungen machten seinen Namen bekannt, so daß er 1796 zum Ingenieur des mines, zum Professor an der Ecole des mines und gleichzeitig zum Mitglied des Instituts ernannt wurde. 1798 schloß er sich als wissenschaftlicher Begleiter der Expedition der Republik nach Aegypten an, hatte aber das Unglück bei der Rückkehr aus politischen Gründen in Messina 21 Monate in schwerster Kerkerhaft gehalten zu werden; dadurch war seine Gesundheit so angegriffen, daß er nur noch kurze Zeit im Jahre 1801 als Professor der Mineralogie am Muséum d'histoire naturelle wirken konnte.

Durch seinen frühzeitigen Tod war ihm eine Zusammenfassung seines reichen Wissens leider unmöglich. Von seinen zahlreichen Einzelabhandlungen verdienen seine Beobachtungen über vulkanische Erscheinungen als für die Geschichte des Plutonismus wichtig erwähnt zu werden: 1783 Voyage aux îles de Lipari; 1784 Sur le tremblement de terre de la Calabre; 1788 Sur les îles Ponces et Catalogue raisonné des produits de l'Etna; 1802 Philosophie minéralogique. Seine Abhandlung Sur un genre de pierres calcaires très-peu effervescente etc. (Journ. de phys. XXXIX 1791) wurde die Veranlassung, den Dolomit nach ihm zu benennen.

Literatur. *Brunn-Neeregard, Tagebuch der letzten Reise Dolomieus durch die Schweiz. Mit einer Charakteristik Dolomieus von Eymar. Übersetzt von Karsten. Berlin 1802. — Lacépède, Eloge historique de Dolomieu, Journ. des mines XII und Mém. de la classe des sciences de l'Inst., 1806, II.*

K. Spangenberg.

Doppelbrechung.

1. Allgemeines. 2. Die Erscheinungen am Kalkspat. 3. Die Wellenfläche einachsiger Kristalle. 4. Allgemeine Theorie. 5. Die Wellenfläche zweiachsiger Kristalle. 6. Ein- und Austritt des Lichtes in den Kristall, konische Refraktion. 7. Totalreflexion an Kristallen. 8. Interferenzen in parallelem Licht. 9. Interferenzkurven in konvergentem Licht. 10. Pleochroismus. 11. Anwendungen.

1. Allgemeines. Das Snelliussche Brechungsgesetz, durch welches die Ablenkung

eines Lichtstrahls beim Uebertritt aus einem Medium in ein anderes bestimmt ist (vgl. den Artikel „Lichtbrechung"), ist nur gültig, wenn beide Medien isotrop sind, d. h. wenn ihre physikalischen Eigenschaften in allen Richtungen genau die gleichen sind. Bei anisotropen Medien dagegen, bei denen je nach der gewählten Richtung im Medium die physikalischen Konstanten verschiedene Werte haben, ist zum mindesten zu erwarten, daß auch die Lichtgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen verschieden sein wird. Damit würde der Brechungsindex des Snelliuschen Gesetzes mit der Fortpflanzungsrichtung, wenn das eine der beiden Medien anisotrop ist, variieren müssen, das heißt aber, das Snelliussche Gesetz, das gerade die Konstanz des Brechungsindex ausspricht, würde nicht zutreffen können.

Die Erscheinungen, die beim Durchgang des Lichtes durch Kristalle, denn diese sind anisotrope Medien im oben angegebenen Sinne, zu beobachten sind, zeigen nun noch eine weitere Besonderheit. Fällt ein Lichtstrahl auf die ebene Grenzfläche eines Kristalls, so wird er meist im Kristall in zwei Strahlen gespalten, die noch die Besonderheit zeigen, daß sie in zwei zueinander senkrechten Ebenen polarisiert sind. Man nennt daher auch die Gesamtheit der Erscheinungen, die beim Durchtritt des Lichtes durch kristallinische Medien zu beobachten sind, die Erscheinungen der Doppelbrechung.

Die Erscheinungen der Doppelbrechung lassen sich nach der Art der Kristalle in folgender Weise gruppieren. Nach den geometrischen Formen kann man 6 verschiedene Kristallsysteme unterscheiden: das reguläre, quadratische, rhombische, monokline, trikline, hexagonale System. Von diesen besitzt das reguläre System drei zueinander senkrechte, gleichwertige Achsen. Die Kristalle dieses Systems verhalten sich dem Licht gegenüber ganz wie isotrope Körper (Glas, Flüssigkeiten); für sie gilt also das Snelliussche Brechungsgesetz stets.

Die Kristalle des quadratischen und des hexagonalen Systems haben das Gemeinsame, das sie eine bevorzugte Achse besitzen, zu der die anderen Achsen senkrecht stehen und um die herum letztere symmetrisch und gleichwertig verteilt sind. Beim quadratischen System sind es zwei zueinander senkrechte, gleichwertige Achsen, beim hexagonalen sind es drei gleichwertige unter 60° gegeneinander gestellte Achsen. Es zeigt sich nun, daß die bevorzugte Hauptachse auch optisch eine bevorzugte Stellung einnimmt und als optische Achse des Kristalls bezeichnet werden kann. Die Kristalle dieser beiden Systeme werden daher als optische einachsige Kristalle bezeichnet.

Bei den Kristallen der übrigen drei Systeme zeigt sich, daß in ihnen stets zwei Richtungen dem Lichte gegenüber besonders bevorzugt sind, deren Lage den Kristallachsen gegenüber stets im einzelnen Falle zu bestimmen ist. Diese beiden bevorzugten Richtungen heißen die optischen Achsen des Kristalls und alle diesen letzten drei Systemen angehörigen Kristalle sind daher als optisch zweiachsig zu bezeichnen.

Die gesamten Erscheinungen der Doppelbrechung lassen sich daher, da ja die regulären Kristalle keine Doppelbrechung aufweisen, in die beiden Hauptgruppen einteilen, die der optisch einachsigen und der zweiachsigen Kristalle.

2. Die Erscheinungen am Kalkspat. Das Musterbeispiel für einen optisch einachsigen Kristall bildet der isländische Kalkspat. Er kommt in großen vollkommen klaren Stücken vor, so daß an ihm am leichtesten alle an einachsigen Kristallen auftretenden Erscheinungen sich beobachten lassen. Die Kristalle des Kalkspats, auch Doppelspat genannt, sind nach drei Richtungen sehr vollkommen spaltbar; dadurch kann man leicht aus ihnen Stücke von der Form eines Rhomboeders, wie es Figur 1 zeigt, herausschneiden.

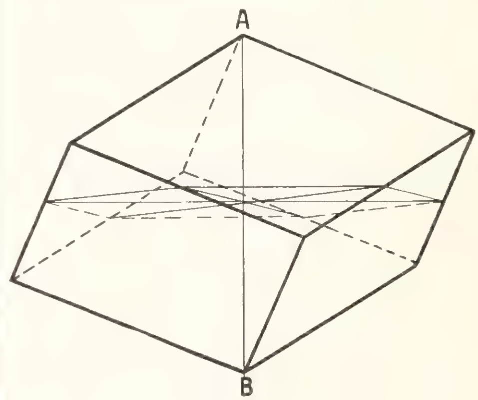


Fig. 1.

Ein solches Rhomboeder hat zwei gegenüberstehende Ecken, A und B, in denen drei Kanten in stumpfen Winkeln zusammenstoßen; in den anderen Ecken bilden die drei zusammenstoßenden Kanten einen stumpfen und zwei spitze Winkel. Diese Kristallform gehört zum hexagonalen System, die Richtung A B ist die Hauptachse; führen wir einen Schnitt senkrecht durch die Mitte von A B, so wird die Durchschnittsfigur ein reguläres Sechseck. Die drei Diagonalen dieses Sechsecks entsprechen den anderen Achsen des Kristalls. Die Hauptachse A B ist zugleich die optische Achse.

Teilt man ein solches Rhomboeder noch einmal nach einer seiner Spaltungsrichtungen, so erhält man zwei planparallele Platten.

Durch weitere Teilungen kann man auch prismatische Stücke erhalten. Alle solche Stücke sind sehr geeignet zur Beobachtung der Erscheinungen der Doppelbrechung, da sie stets von parallelen Endflächen begrenzt sind und aus der Art der Ecken stets leicht die Richtung der optischen Achse zu erkennen ist.

Legt man eine durch Spaltung erhaltene Kalkspatplatte auf ein beschriebenes Blatt Papier, so erscheinen die Schriftzeichen doppelt. Dreht man die Platte auf der Papierfläche, so bleibt das eine Bild der Schriftzeichen unverändert am gleichen Orte, das andere Bild wandert dagegen bei der Drehung um ersteres herum. Letzteres ist gegen ersteres stets in einer Richtung verschoben, die durch die Kristallform folgendermaßen bestimmt ist. Die Begrenzung der Platte ist durch die Spaltungsrichtungen so zu erhalten, daß die Platte einen Rhombus bildet; die Bildverschiebung geschieht dann stets in der Richtung der kurzen Diagonale des Rhombus und nach der Seite, auf welcher die obere Fläche der Platte über die untere vorgeschoben ist.

Beobachten wir die beiden durch den Kalkspat gesehenen Bilder durch einen Analysator (Nicolsches Prisma, vgl. unter Polarisatoren im Artikel „Lichtpolarisation"), so erkennen wir, daß das ruhende Bild in der Ebene der kurzen Diagonale, das bewegliche Bild in der Ebene senkrecht dazu polarisiert ist. Der Strahl, der das ruhende Bild erzeugt, heißt der ordentliche Strahl; dieser folgt ganz den einfachen Gesetzen der Lichtbrechung nach dem Snelliusschen Gesetz und seine Polarisationsebene geht durch die Hauptachse des Kristalls. Der andere Strahl, dem das bewegliche Bild seine Entstehung verdankt, heißt der außerordentliche Strahl; er folgt einem sehr verwickelten Gesetz; seine Polarisationsebene steht senkrecht zu der des ordentlichen.

Lassen wir das von einem Lichtpunkte P (Fig. 2) ausgehende Licht durch die Kalkspatplatte K hindurchtreten, so geht der ordentliche Strahl nach dem Snelliusschen Gesetz hindurch, so daß er beim Austritt parallel mit sich selbst verschoben erscheint, der außerordentliche wird im Kristall auch seitlich abgelenkt, aber beim Austritt wird er ebenfalls der Anfangsrichtung wieder parallel. Es verlassen also den Kristall zwei parallele, um einen bestimmten Abstand voneinander getrennte Strahlenbündel. Die Größe des Abstandes hängt lediglich ab von der Dicke der Kristallplatte und beträgt beim Kalkspat etwa $^1/_{10}$ der Plattendicke. Da beide Strahlenbündel so verlaufen, als kämen sie von zwei verschiedenen Lichtpunkten P′ und P″ her, so kann man sie objektiv dadurch sehr viel besser sichtbar machen, daß man durch eine Linse L auf einem Schirm S in großem Abstand die Bilder von P′ und P″ entwirft. Durch Drehen des Kalkspats um die optische Achse der Linse kann man dann leicht das Wandern der Bilder um einander herum zeigen.

Der leuchtende Punkt P kann dadurch erzeugt werden, daß an seiner Stelle eine Blende mit einer Oeffnung aufgestellt wird, durch die das Licht einer Lampe von links her hindurchtritt. In diesem Falle kann man das Licht, bevor es die Blende durchsetzt, durch Einschalten eines Polarisators polarisieren. Die wechselnde Helligkeit der beiden Bilder auf dem Schirm beim Drehen des Kalkspats läßt dann erkennen, daß von beiden Lichtbündeln stets das eine in einer durch die Hauptachse des Kalkspats gehenden Ebene polarisiert ist; diese Ebene enthält die kurze Diagonale des Rhombus, der die Platte begrenzt, in sich; der so polarisierte Strahl ist der ordentliche Strahl. Der andere Strahl ist senkrecht zu dieser Ebene polarisiert, also enthält seine Polarisationsebene die lange Diagonale des Rhombus.

Anstatt das Licht schon vor dem Durchtritt durch die Blende zu polarisieren, kann man auch hinter der Blende eine zweite Kalkspatplatte anbringen. Durch diese erhält man zwei polarisierte Strahlen, die dann beide den anderen Kalkspat durchdringen und beide in zwei Strahlen zerlegt werden. Auf dem Schirm entstehen dann vier Bilder, deren wechselnde Helligkeit beim

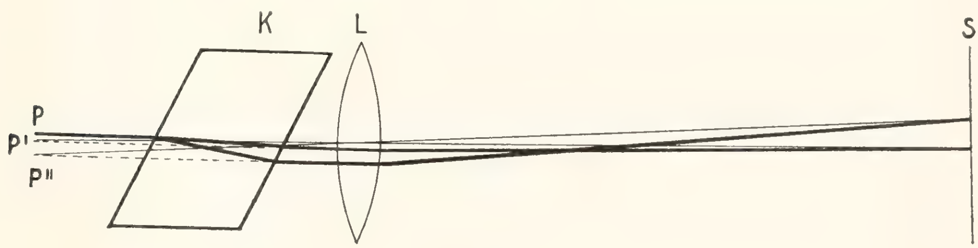


Fig. 2.

Drehen der einen Platte sich aus den Polarisationsverhältnissen leicht erklären läßt. Es ist dabei nur zu beachten, daß ein polarisierter Lichtstrahl vollständig charakterisiert ist (vgl. den Artikel „Lichtpolarisation") durch einen Lichtvektor, der senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung steht und in der Polarisationsebene liegt. Das Quadrat der Länge dieses Vektors entspricht dann der Intensität des Strahls und wenn der Strahl beim Eintritt in einen Kalkspat in zwei Teile gespalten wird, deren Polarisationsebenen vorgeschrieben sind, so haben wir den Lichtvektor nach den neuen Polarisationsebenen in Komponenten zu zerlegen. Das Quadrat der Längen der Komponenten entspricht dann wieder der Intensität der beiden neuen Strahlen, Gesetz von Malus.

Alle diese Versuche mit Kalkspatplatten lassen sich in genau gleicher Weise mit jeder aus einem einachsigen Kristall geschnittenen Platte wiederholen; die Lage der Polarisationsebenen ist stets in derselben Weise durch die Hauptachse des Kristalls bestimmt. Nur wenn die Platte so geschnitten ist, daß sie senkrecht zur Hauptachse liegt, so daß ein senkrecht durch sie hindurchtretender Strahl in der Richtung der Achse fortschreitet, treten keine doppelten Bilder auf. Beim Kalkspat würde dies der Fall sein, wenn die stumpfen Ecken des Rhomboeders senkrecht abgeschnitten werden.

3. Die Wellenfläche einachsiger Kristalle. Um das Auftreten von zwei Strahlen

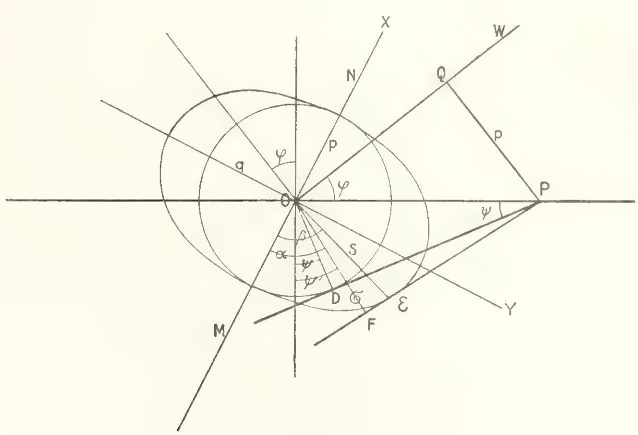


Fig. 3.

in verschiedener Richtung in einachsigen Kristallen zu erklären, hat Huygens angenommen, daß der ordentliche Strahl in solchen Kristallen sich in allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit ausbreitet. Breitet sich daher von einer Stelle im Innern des Kristalls eine Lichtbewegung nach allen Seiten hin aus, so ist nach einer gewissen Zeit die Lichtbewegung der ordentlichen Strahlen nach allen Seiten hin gleich weit fortgeschritten; die Endpunkte der vom Licht zurückgelegten Wege liegen also auf einer Kugelfläche. Anders verhält es sich bei den außerordentlichen Strahlen. Diese haben nach Huygens beim Kalkspat in der Richtung der Hauptachse des Kristalls die geringste Geschwindigkeit und diese Geschwindigkeit ist gleich derjenigen der ordentlichen Strahlen und in allen Richtungen senkrecht zur Hauptachse die gleiche maximale Geschwindigkeit. Nach einer gewissen Zeit hat die Lichtbewegung in den außerordentlichen Strahlen allseitig eine Fläche erreicht, die ein Rotationsellipsoid ist, dessen Rotationsachse die Hauptachse des Kristalls ist und das die Kugelfläche, bis zu der die ordentlichen Strahlen sich in der gleichen Zeit ausgebreitet haben, in der Rotationsachse berührt.

Mit Hilfe der so konstruierten Doppelfläche, Kugel- und Rotationsellipsoid, die Huygens auch Wellenfläche nennt, lassen sich die beiden, beim Eintritt eines Lichtstrahles in einen optisch einachsigen Kristall entstehenden beiden Strahlen in folgender Weise finden (man vergleiche die ganz analoge Konstruktion des gebrochenen und des reflektierten Strahls in isotropen Medien in den Artikeln „Lichtbrechung" und „Lichtreflexion".)

Eine ebene Lichtwelle OW habe die Grenzfläche AB (Fig. 3) des Kristalls in O erreicht; der Punkt P der Grenzfläche wird dann von der Welle erst nach der Zeit erreicht, die das Licht braucht, um in Luft die Strecke QP zurückzulegen. Man konstruiere daher um O die Wellenfläche des Kristalls in der Größe, wie sie sich innerhalb dieser Zeit ausbildet und lege von P aus an beide Teile der Wellenfläche die Tangentialebenen PD und PE. Dann sind OD und OE die Richtungen der beiden im Kristall entstehenden Lichtstrahlen. PD und PE sind die Wellenebenen der beiden Lichtwellen. Denkt man sich die Wellenfläche im Kristall wachsen und damit die Lichtausbreitung fortschreiten, so sieht man, daß die beiden Wellenebenen fortrücken, aber, daß wohl beim ordentlichen Strahl, der dem Kugelteil der Wellenfläche entspricht, die Geschwindigkeit der Lichtbewegung und die der Wellenebene übereinstimmen, beim außerordentlichen Strahl aber der Radiusvektor OE nicht mit dem

Lot OF auf die Wellenebene zusammenfällt; daher ist die Lichtgeschwindigkeit, die dem Wachsen von OE entspricht, im außerordentlichen Strahl nicht identisch mit der Geschwindigkeit des Fortschreitens der Wellenebene, die durch das Anwachsen von OF zu messen ist. Wir haben also zu unterscheiden zwischen Lichtgeschwindigkeit und Wellengeschwindigkeit, die auch Normalengeschwindigkeit, d. h. Geschwindigkeit in der Richtung der Wellennormale genannt wird.

In Figur 3 ist die Lage des Kristalls so angenommen, daß seine Hauptachse in der Einfallsebene des Lichtstrahls liegt und die Richtung MN hat. Es ist leicht, die gleiche Konstruktion für jede andere Lage der Achse auszuführen, wenn man nur bedenkt, daß die Berührungspunkte von Kugel und Ellipsoid in dieser Achse liegen müssen.

Nennen wir den Radius der Kugel, der zugleich kleine Achse des Ellipsoids ist, p, die große Achse des Ellipsoids q, und machen die Kristallachse zur X-Achse eines rechtwinkeligen Koordinatensystems, dessen Y-Achse in der Einfallsebene liegen soll, so wird die Gleichung der Ellipse in der Figur 3

$$\frac{x^2}{p^2} + \frac{y^2}{q^2} = 1.$$

Wird der Radiusvektor OE mit ϱ bezeichnet, und sei β der Winkel zwischen ϱ und der X-Achse, so wird ferner $\varrho \cos \beta = x$; $\varrho \sin \beta = y$; mithin $\varrho = \frac{pq}{\sqrt{p^2 \sin^2 \beta + q^2 \cos^2 \beta}}$; ferner sei $\sigma = OF$ und α der Winkel zwischen σ und der X-Achse, dann ist $\operatorname{tg} \alpha = \frac{p^2}{q^2} \operatorname{tg} \beta$ und $\sigma = \sqrt{p^2 \cos^2 \alpha + q^2 \sin^2 \alpha}$. Die Strecke QP sei gleich s, dann entsprechen s, p, ϱ, σ den Geschwindigkeiten des Lichtes in Luft, im ordentlichen Strahl, im außerordentlichen Strahl, und in der Wellennormalen. Versteht man unter Brechungsindex allgemein das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten, so haben wir jetzt also drei Brechungsindices zu unterscheiden. $n_0 = \frac{s}{p}$ ist der des ordentlichen Strahls; $n'_e = \frac{s}{\varrho}$ ist der des außerordentlichen Strahls: $N'_e = \frac{s}{\sigma}$ ist der der Wellennormale. n'_e und N'_e sind mit den Einfallsrichtungen veränderlich zwischen dem größten Wert, der für beide $n_e = N_e = \frac{s}{q}$ ist und dem kleinsten der für beide gleich $n_0 = \frac{s}{p}$ ist.

Es ist ferner

$$n'_e = \sqrt{n_0^2 \cos \beta + n^2_e \sin \beta}$$

$$\text{und } \frac{1}{N'_e} = \sqrt{\frac{\cos^2 \alpha}{n_0^2} + \frac{\sin^2 \alpha}{n^2_e}}.$$

Ist φ der Einfallswinkel und ψ der Brechungswinkel der ordentlichen, ψ' der Brechungswinkel der Wellennormalen, so gilt die Beziehung $n_0 = \frac{\sin \varphi}{\sin \psi}$ und $N'_e = \frac{\sin \varphi}{\sin \psi'}$. Für diese beiden Größen gilt also die Form des Snelliusschen Gesetzes und n_0 ist auch konstant, N'_e aber von α abhängig. Für n'_e gilt ein ähnliches Gesetz nicht.

Bestimmt man daher nach der bekannten Prismenmethode (vgl. den Artikel „Lichtbrechung“) die Brechungsindizes der beiden austretenden Strahlen, so erhält man bei verschiedenen Einfallswinkeln für den ordentlichen Strahl stets den gleichen Wert n. Für den außerordentlichen Strahl erhält man verschiedene Werte, die nun den N'_e, also der Wellengeschwindigkeit entsprechen. Nach $N'_e = \frac{s}{\sigma}$ kann man dann die verschiedenen Werte von σ für die verschiedenen Normalenrichtungen α bestimmen, und, indem man die Wellenebenen senkrecht zu den σ zeichnet, muß man als Einhüllende das Huygenssche Ellipsoid erhalten. Durch derartige Messungen läßt sich die Richtigkeit der Huygensschen Konstruktion experimentell prüfen und bestätigen.

Beim Kalkspat findet man die Werte $n_0 = 1{,}6585$ und $n_e = N_e = 1{,}4865$. Das heißt die Geschwindigkeit des außerordentlichen Strahls im Kristall ist größer als die des ordentlichen. Die große Achse des Ellipsoids ist also größer als der Kugelradius. Das Ellipsoid umfaßt also die Kugel und berührt diese in seiner kleinen Achse. Solche Kristalle werden negative einachsige Kristalle genannt. Es gibt aber auch einachsige Kristalle, bei denen der außerordentliche Strahl die geringere Geschwindigkeit hat. Für diese läßt sich die genau entsprechende Konstruktion einer Huygensschen Wellenfläche ausführen, nur wird dann die Rotationsachse des Ellipsoids seine größte Achse, in deren Endpunkten sie zugleich die Kugel berührt. Das Ellipsoid wird also dann ganz von der Kugel umschlossen. Solche Kristalle heißen positive einachsige Kristalle. Es ist $p > q$; alle sonstigen Ueberlegungen und Formeln bleiben aber in genau gleicher Weise erhalten.

Negative einachsige Kristalle sind: Kalkspat, Turmalin, Rubellit, Corund, Saphir, Rubin, Smaragd, Beryll, Apatit, Isoklas, Kaliumhydroarsenat, Nickelsulfat, Natriumnitrat, Calciumphosphat, Chlorcalcium, Chlorstrontium und andere.

Positive einachsige Kristalle sind:

Zirkon, Quarz, Eisenoxyd, Apophyllit, Magnesiahydrat, Eis, Zinnstein, Rutil, saures Schwefelkalium, Kalomel, Zinnober und andere.

4. Allgemeine Theorie. Durch die Huygenssche Konstruktion werden die Strahlenrichtungen in einachsigen Kristallen erfahrungsgemäß richtig gefunden, es bedarf aber noch einer weiteren Erklärung, durch welche physikalischen Eigenschaften der Kristallsubstanz es bewirkt wird, daß diese

Ausbreitungsgesetze des Lichtes im Kristall entstehen. Theorien zu einer solchen Erklärung, die auf besondere Vorstellungen über die elastischen Eigenschaften der Kristalle sich aufbauen, sind von Fresnel und nach ihm von Neumann und anderen aufgestellt worden. Den heutigen, bestbegründeten Vorstellungen entsprechen wir am besten, wenn wir nicht an elastische Eigenschaften anknüpfen, sondern an die elektrischen Erscheinungen und dementsprechend die elektromagnetische Theorie darstellen, wie sie am vollständigsten von Drude entwickelt worden ist. Drude hat auch zugleich gezeigt, daß die verschiedenen Theorien nicht in ihren Resultaten voneinander abweichen, sondern daß ihre Verschiedenheit nur auf den Vorstellungen beruht, auf denen die ersten Gleichungen aufgebaut werden, aus denen dann die Resultate geschlossen werden können. Welche Theorie bevorzugt werden soll, ist daher nicht durch rein optische Versuche zu entscheiden, denn diese ergeben für alle Theorien das gleiche, sondern nur durch vergleichende Messungen einerseits optischer Art, andererseits elastischer oder elektrischer Art. Die Theorie, die am meisten Aussicht hat, durch solche vergleichende Messungen neue Entdeckungen zu machen und dadurch neue Einblicke zu gewähren, wird am meisten verdienen, weiter verfolgt zu werden. Hierin steht zurzeit jedenfalls die elektromagnetische Theorie den anderen Theorien voran.

In dem Artikel „Lichtpolarisation" (Abschnitt 2 „Fresnels Reflexionsgesetze") ist gezeigt, warum das Maxwell-Hertzsche Gleichungssystem besonders geeignet ist, die Lichtausbreitung in isotropen Medien darzustellen. Um dies System auch auf kristallinische Medien anwenden zu können, bedarf es einer Erweiterung. Das Maxwellsche Gleichungssystem lautet ursprünglich

$$\frac{4\pi}{c} J_x = \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \qquad \frac{4\pi}{c} S_x = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}$$

$$\frac{4\pi}{c} J_y = \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x} \qquad \frac{4\pi}{c} S_y = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}$$

$$\frac{4\pi}{c} J_z = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y} \qquad \frac{4\pi}{c} S_z = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}$$

Hier bedeuten X, Y, Z die elektrischen, L, M, N die magnetischen Kräfte; J_x, J_y, J_z sind die Komponenten des elektrischen, S_x, S_y, S_z die des magnetischen Stromes; c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Im isotropen Medium wurden

$$4\pi\, J_x = \varepsilon \frac{dX}{dt};\; 4\pi\, S_x = \frac{dL}{dt},$$

und entsprechend die anderen Komponenten, gesetzt, und dadurch die im Artikel „Lichtpolarisation" benutzten Gleichungen erhalten. In kristallinischen Medien können die Größen S_x in gleicher Weise ersetzt werden, da erfahrungsgemäß die magnetischen Eigenschaften gegenüber den Lichtschwingungen nicht in Betracht kommen; das gleiche gilt jedoch nicht von den J_x, J_y, J_z. Es ist denkbar, daß die elektrische Strömung im kristallinischen Medium nicht in die Richtung der elektrischen Kraft fällt, daher wird man als allgemeinste Beziehung zwischen den J und den X, Y, Z zu schreiben haben:

$$4\pi J_x = \varepsilon_{11}\frac{dX}{dt} + \varepsilon_{12}\frac{dY}{dt} + \varepsilon_{13}\frac{dZ}{dt}$$

$$4\pi J_y = \varepsilon_{21}\frac{dX}{dt} + \varepsilon_{22}\frac{dY}{dt} + \varepsilon_{23}\frac{dZ}{dt}$$

$$4\pi J_z = \varepsilon_{31}\frac{dX}{dt} + \varepsilon_{32}\frac{dY}{dt} + \varepsilon_{33}\frac{dZ}{dt}$$

Die hier auftretenden 9 Konstanten ε lassen sich jedoch auf 6 reduzieren, wenn man die gleiche Rechnung ausführt, die in der Elektrodynamik zum Poyntingschen Satz über die Bewegung der Energie im elektromagnetischen Felde führt (vgl. den Artikel „Elektrisches Feld"). Macht man nämlich die Annahme, daß auch im kristallinischen Medium die Energie sich stets in der Richtung fortbewegt, die senkrecht zur elektrischen und magnetischen Kraft steht, so ergibt eine einfache Rechnung, daß dann

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21},\; \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31},\; \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}$$

sein müssen.

Es läßt sich dann die elektrische Energiedichte an einer Stelle des kristallinischen Mediums stets schreiben

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_{11}X^2 + \varepsilon_{22}Y^2 + \varepsilon_{33}Z^2 + 2\varepsilon_{23}YZ + 2\varepsilon_{31}ZX + 2\varepsilon_{12}XY).$$

Da aber X, Y, Z die Komponenten desselben Vektors sind, so muß sich dieser Ausdruck durch eine Transformation auf ein anderes Koordinatensystem stets auf die Form $\mathfrak{E} = \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_1 X^2 + \varepsilon_2 Y^2 + \varepsilon_3 Z^2)$ bringen lassen; das heißt aber, die 6 Konstanten ε müssen sich durch passende Wahl des Koordinatensystems stets auf 3 Hauptdielektrizitätskonstanten ε_1, ε_2, ε_3 reduzieren lassen. Es müssen in jedem kristallinischen Medium sich stets drei zueinander senkrechte Richtungen angeben lassen, auf welche bezogen die Stromkomponenten die einfache Form annehmen

$$J_x = \frac{\varepsilon_1}{4\pi}\frac{dX}{dt};\; J_y = \frac{\varepsilon_2}{4\pi}\frac{dY}{dt};\; J_z = \frac{\varepsilon_3}{4\pi}\frac{dZ}{dt}.$$

In diesen drei Richtungen fallen also Strömung und elektrische Kraft in die gleiche Richtung.

Jedes kristallinische Medium hat also drei elektrische Symmetrieachsen, auf diese als Koordinatensystem sollen im folgenden die Gleichungen stets bezogen sein. Das Maxwellsche Gleichungssystem im kristallinischen Medium erhält dann also ganz die gleiche Form wie im isotropen, nur daß an Stelle der einen Konstanten ε in den drei ersten Gleichungen die drei verschiedenen ε_1, ε_2, ε_3 zu setzen sind.

Unter einer elektromagnetischen ebenen Welle hat man nun einen solchen Zustand in einem kristallinischen Medium zu verstehen, bei welchem in allen Punkten einer Ebene genau die gleichen, periodisch sich ändernden elektrischen Kräfte bestehen. Nach dem modifizierten Maxwellschen Gleichungssystem muß ein solcher Zustand

im Medium fortschreiten, und wir haben dann bei dieser Fortbewegung der Welle folgendes zu unterscheiden. Neben der an jeder Stelle durch einen Vektor darstellbaren elektrischen Kraft tritt eine magnetische Kraft auf und eine elektrische Strömung. Letztere kann man als die Aenderungsgeschwindigkeit der Verschiebung elektrischer Ladungen ansehen, so daß wir die drei Vektoren: elektrische Kraft, magnetische Kraft und elektrische Verschiebung haben. Ferner haben wir zu unterscheiden zwischen der Geschwindigkeit, mit der die ebene Welle in der Richtung ihrer Normalen fortschreitet, die Normalengeschwindigkeit, und der Geschwindigkeit, mit der die elektrische Energie strömt, die wir die Strahlgeschwindigkeit nennen wollen. Es kommt dies auf die gleiche Unterscheidung hinaus, wie wir sie bereits bei einachsigen Kristallen kennen gelernt haben, wo auch die Strahlenrichtung im außerordentlichen Strahl nicht mit der Wellennormalen zusammenfiel.

Aus dem Maxwellschen Gleichungssystem folgt nun, daß die elektrische Verschiebung und die magnetische Kraft senkrecht zur Wellennormalen, also in der Wellenebene, liegen müssen, daß aber die elektrische Kraft, die stets zur magnetischen senkrecht steht, aus der Wellenebene heraustritt. Die elektrische Energie strömt nach dem Poyntingschen Satz senkrecht zur elektrischen und magnetischen Kraft, also muß der Lichtstrahl, der in der Richtung der Energieströmung gerechnet werden soll, zur Wellenebene geneigt sein.

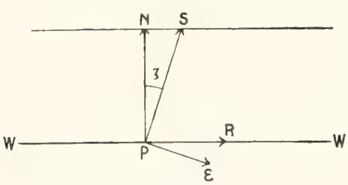


Fig. 4.

Es möge in Figur 4 WW die Wellenebene darstellen, die zur Papierfläche senkrecht steht. Im Punkte P sei PR der Vektor der elektrischen Verschiebung, die magnetische Kraft steht dann in P senkrecht zur Papierfläche, die elektrische Kraft sei PE. Die Welle schreitet dann in der Richtung ihrer Normalen PN fort. Ist die Normalengeschwindigkeit durch PN dargestellt, so ist die Richtung des Strahls durch PS dargestellt, wenn PS senkrecht zu PE ist, und die Größe von PS ist zugleich die Größe der Strahlgeschwindigkeit. Ist ζ der Winkel zwischen Lichtstrahl und Wellennormale, $\mathfrak{B}$ die Strahlgeschwindigkeit, V die Normalengeschwindigkeit, so ist stets $\mathfrak{B}\cos\zeta = V$. Die Normalengeschwindigkeit ist also stets kleiner als die Strahlgeschwindigkeit.

Um nun Lichtwellen darzustellen, ist es gleichgültig, welchen der drei Vektoren man als Lichtvektor ansieht, denn sie sind durch das Maxwellsche Gleichungssystem miteinander verknüpft. Aus der Bevorzugung des einen Vektors vor dem anderen entstehen nur verschiedene äußere Formen der Theorie, die aber inhaltlich das gleiche darstellen. Wir bleiben der klassischen Darstellung von Fresnel am nächsten, wenn wir die elektrische Verschiebung als Lichtvektor annehmen. Dann haben wir zu setzen:

$$\varepsilon_1 X = F\mathfrak{M}\cos\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{mx+ny+pz}{V}\right)$$

$$\varepsilon_2 Y = F\mathfrak{N}\cos\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{mx+ny+pz}{V}\right)$$

$$\varepsilon_3 Z = F\mathfrak{P}\cos\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{mx+ny+pz}{V}\right)$$

Es bedeutet dann F die Amplitude des Lichtvektors, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$ seine Richtungscosinus, m, n, p die Richtungscosinus der Wellennormale, V die Normalengeschwindigkeit und es ist $\mathfrak{M}^2+\mathfrak{N}^2+\mathfrak{P}^2=1$; $m^2+n^2+p^2=1$; $\mathfrak{M}m+\mathfrak{N}n+\mathfrak{P}p=0$.

Da ferner aus dem Maxwellschen Gleichungssystem sich die Gleichungen ergeben

$$\frac{\varepsilon_1}{c^2}\frac{d^2X}{dt^2} = \Delta X - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right)$$

und zwei entsprechende, so läßt sich nunmehr leicht ableiten, wenn man zur Abkürzung setzt $c^2:\varepsilon_1 = A^2$; $c^2:\varepsilon_2 = B^2$; $c^2:\varepsilon_3 = C^2$

$$\frac{m^2}{A^2-V^2} + \frac{n^2}{B^2-V^2} + \frac{p^2}{C^2-V^2} = 0.$$

Diese Gleichung spricht das „Fresnelsche Gesetz“ aus und sagt uns, da sie eine quadratische Gleichung für V^2 ist, daß für jede Richtung der Wellennormalen zwei Normalengeschwindigkeiten existieren; mit denen die Wellen fortschreiten.

Die Richtungen der Lichtvektoren in diesen beiden Wellen genügen dabei den Bedingungen:

$$\mathfrak{M}_1 : \mathfrak{N}_1 : \mathfrak{P}_1 = \frac{m}{A^2-V_1^2} : \frac{n}{B^2-V_1^2} : \frac{p}{C^2-V_1^2}$$

$$\mathfrak{M}_2 : \mathfrak{N}_2 : \mathfrak{P}_2 = \frac{m}{A^2-V_2^2} : \frac{n}{B^2-V_2^2} : \frac{p}{C^2-V_2^2}$$

Es läßt sich dann zeigen, daß $\mathfrak{M}_1\mathfrak{M}_2+\mathfrak{N}_1\mathfrak{N}_2+\mathfrak{P}_1\mathfrak{P}_2=0$ sein muß, woraus folgt, daß beide Vektoren zueinander senkrecht stehen, das heißt also, daß beide Wellen in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen polarisiert sind.

Sind $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{n}$, $\mathfrak{p}$ die Richtungscosinus der Strahlenrichtung, so sind diese mit der Normalenrichtung durch die Beziehung verknüpft $\mathfrak{m}m+\mathfrak{n}n+\mathfrak{p}p = \cos\zeta$ und die Strahlengeschwindigkeit ist $\mathfrak{B} = V:\cos\zeta$. Durch diese Beziehungen läßt sich auch für die Strahlengeschwindigkeit eine ganz ähnliche Beziehung ableiten, wie das Fresnelsche Gesetz, die dann lautet:

$$\frac{\mathfrak{m}^2A^2}{\mathfrak{B}^2-A^2} + \frac{\mathfrak{n}^2B^2}{\mathfrak{B}^2-B^2} + \frac{\mathfrak{p}^2C^2}{\mathfrak{B}^2-C^2} = 0$$

oder auch

$$\frac{\mathfrak{m}^2}{\frac{1}{A^2}-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}} + \frac{\mathfrak{n}^2}{\frac{1}{B^2}-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}} + \frac{\mathfrak{p}^2}{\frac{1}{C^2}+\frac{1}{\mathfrak{B}^2}} = 0.$$

5. Die Wellenfläche zweiachsiger Kristalle. Denken wir uns, von einem Punkte im Innern eines Kristalls eine Lichtbewegung nach allen Richtungen hin sich ausbreiten, so erhalten wir ein übersichtliches Bild von der Verteilung der Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichtes, wenn wir die Wellenflächen konstruieren, d. h. die Gesamtheit aller der Punkte ermitteln, die von der

Lichtbewegung gleichzeitig erreicht werden. Das im vorigen Absatz abgeleitete Fresnelsche Gesetz, $\frac{m^2}{A^2-V^2}+\frac{n^2}{B^2-V^2}+\frac{p^2}{C^2-V^2}=0$ gibt uns die Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit V, mit der die Wellenebenen fortschreiten, von der Richtung m, n, p der Normalen zu diesen Ebenen. Denken wir uns die Größen der V als Radienvektoren um den Ausgangspunkt der Lichtbewegung herum angetragen, so bilden ihre Endpunkte eine Wellenfläche, die wir in diesem Falle die Normalenfläche nennen wollen.

Wir können leicht die Schnittpunkte dieser Fläche mit den Koordinatenebenen, die zugleich die drei elektrischen Symmetrieebenen des Kristalls sind, bestimmen, indem wir der Reihe nach m, n, und p gleich Null setzen und jedesmal die beiden Werte von V^2 bestimmen. Für m=o wird $V_1^2=A^2$; $V_2^2=B^2p^2+C^2n^2$; entsprechende Form nehmen die V-Werte für m=o und p=o an. Das heißt aber, die Schnittfigur mit den Symmetrieebenen ist stets ein Kreis und ein Oval, wie es entsteht, wenn man eine Ellipse mit den Achsen $\frac{1}{B}$ und $\frac{1}{C}$ reziprok abbildet; ist $A>B>C$, so entstehen die Figuren, wie sie in Figur 5a, b, c gezeichnet sind. In der ZY-Ebene liegt das Oval ganz innerhalb des Kreises, in der ZX-Ebene schneiden sich der Kreis und das Oval und in der XY-Ebene umfaßt das Oval den Kreis vollständig. Aus der Zusammenfügung der drei Schnittfiguren erhalten wir als perspektives Bild eines Quadranten der Fläche die Figur 6.

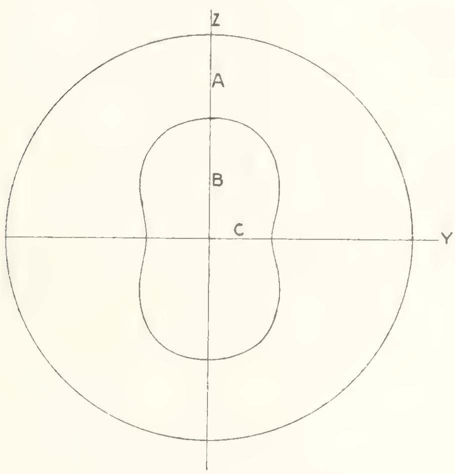


Fig. 5a.

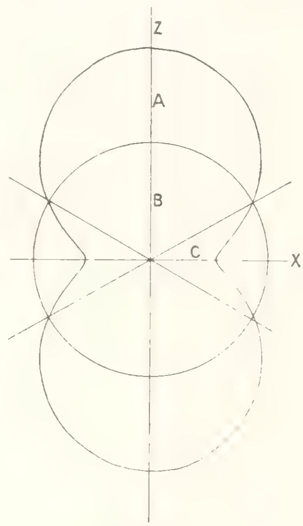


Fig. 5b.

Zieht man vom Koordinatenanfang in irgendeiner Richtung eine Gerade, so wird diese von der Normalenfläche in zwei Punkten geschnitten; die beiden so auf der Geraden entstehenden Radienvektoren geben die Geschwindigkeiten der beiden in dieser Richtung

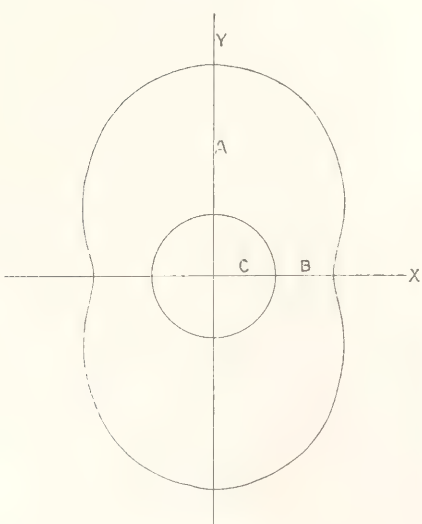


Fig. 5c.

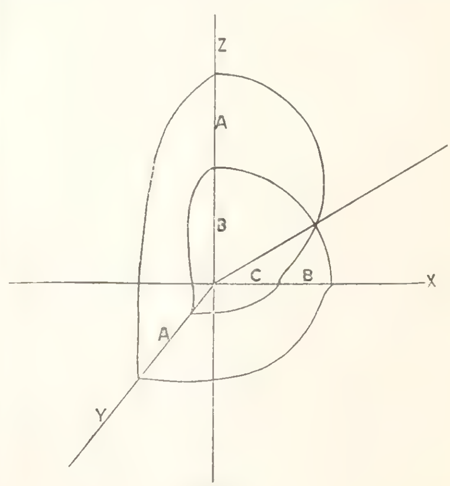


Fig. 6.

fortschreitenden Wellen. Nur in der XZ-Ebene gibt es zwei Richtungen, die durch die Schnittpunkte von Oval und Kreis gehen, in welchen die beiden Geschwindigkeiten einander gleich werden. In diesen Richtungen bewegt sich also nur eine Welle fort; diese Richtungen heißen auch die optischen Achsen des Kristalls.

Wie wir schon bei den einachsigen Kristallen sahen, haben wir von der Normalengeschwindigkeit, mit der sich die Wellenebenen fortbewegen, die Geschwindigkeit in den Lichtstrahlen, die in kristallinischen Medien nicht auf den Wellenebenen senkrecht stehen, zu unterscheiden. Diese Geschwindigkeit entspricht der Strömung der elektrischen Energie. Für die Strahlengeschwindigkeit $\mathfrak{B}$ war die analoge Gleichung gefunden, wenn $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{n}$, $\mathfrak{p}$ die Strahlenrichtung bestimmt:

$$\frac{\mathfrak{m}^2}{\frac{1}{A^2}-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}}+\frac{\mathfrak{n}^2}{\frac{1}{B^2}-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}}+\frac{\mathfrak{p}^2}{\frac{1}{C^2}-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}}=0$$

Auch diese Geschwindigkeit können wir als Wellenfläche, die wir jetzt die Strahlenfläche nennen wollen, darstellen, und erhalten eine ganz entsprechend gebaute zweischalige Fläche. Wir denken uns dazu eine Normalenfläche konstruiert, bei der aber die Längen A, B, C durch $^1/_A$, $^1/_B$, $^1/_C$ ersetzt sind, und bilden dann diese Fläche reziprok ab. Die Schnitte dieser Fläche mit den Symmetrieebenen sind dann Kreise und Ellipsen, denn letztere entstehen durch die reziproke Abbildung der Ovale. Die Normalenfläche und die Strahlenfläche schneiden daher beide auf den Achsen die gleichen Abschnitte ab, nämlich auf der X-Achse die Strecken B und C, auf der Y-Achse A und C, und auf der Z-Achse B und A. Auch diese wird in der XZ-Ebene zwei Richtungen haben, in denen die beiden sonst verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten einander gleich werden. Diese Richtungen heißen auch die Strahlenachsen im Kristall.

Die Strahlenfläche und die Normalenfläche stehen in einer leicht zu übersehenden reziproken Beziehung zueinander. Die sich fortbewegenden Wellenebenen sind stets Tangentialebenen an die Strahlenfläche. Wenn wir daher alle Punkte der Strahlenfläche als neue selbständige Ausgangszentren von Lichtbewegungen ansehen und um jeden dieser Punkte eine neue Strahlenfläche konstruieren, so wird die Einhüllende dieser sämtlichen Strahlenflächen wieder eine Strahlenfläche der ursprünglichen Lichtausbreitung sein. Die Strahlenflächen sind also bei der Anwendung des Huygensschen Prinzips (vgl. den Artikel „Lichtinterferenz“) zugrunde zu legen und deswegen wird die Strahlenfläche oftmals allein die Wellenfläche genannt.

Legt man an die Strahlenfläche Tangentialebenen und fällt vom Koordinatenanfang das Lot auf diese, so liegen die Fußpunkte aller dieser Lote auf der Normalenfläche. Legt man durch die Endpunkte der Radienvektoren der Normalenfläche Ebenen senkrecht zu diesen, so hüllen diese Ebenen die Strahlenfläche ein.

Die Wellenflächen lassen sich aus rein geometrischen Beziehungen, wie schon Fresnel gezeigt hat, aus gewissen Ellipsoiden in einfacher Weise ableiten, und dadurch eine noch bessere Uebersicht über die Lichtgeschwindigkeiten und zugleich über die Lage der Schwingungsrichtungen gewinnen. Hat der Radiusvektor ϱ die Richtungscosinus $\mathfrak{D}_1$, $\mathfrak{D}_2$, $\mathfrak{D}_3$, so ist durch die Gleichung $\frac{1}{\varrho^2} = A^2\mathfrak{D}_1^2+B^2\mathfrak{D}_2^2+C^2\mathfrak{D}_3^2$ ein Ellipsoid dargestellt, dessen Achsen $^1/_A$, $^1/_B$, $^1/_C$ sind. Bilden wir dies Ellipsoid reziprok ab, indem wir $\varrho' = \frac{1}{\varrho}$ setzen, so erhalten wir eine Fläche vierten Grades mit den Achsen A, B, C, die das Fresnelsche Ovaloid genannt wird. Diese Fläche hat die bemerkenswerte Eigenschaft, die aus ihrer Herleitung unmittelbar folgt, daß die Diametralebenen, die das Ellipsoid in Kreise schneiden, auch mit ihr Kreisschnitte bilden, und daß jeder Diametralschnitt mit ihr eine größte und eine kleinste Achse hat, die zueinander senkrecht stehen, und mit der kleinsten, bzw. größten Achse des Schnittes der gleichen Ebene mit dem Ellipsoid die gleiche Richtung haben. Diese größte und kleinste Achse eines Ovaloidschnittes genügen nun der Gleichung des Fresnelschen Gesetzes. Hieraus folgt folgende einfache Konstruktion der Wellengeschwindigkeit mit den zugehörigen Schwingungsrichtungen.

Man konstruiere das Fresnelsche Ovaloid mit den Achsen A, B, C und führe senkrecht zu der Wellennormalen, für die die fraglichen Größen bestimmt werden sollen, einen Diametralschnitt, die Längen der großen und kleinen Achse dieses Schnittes geben dann die beiden Normalengeschwindigkeiten und die Richtungen dieser Achsen sind zugleich die Schwingungsrichtungen, bzw. Richtungen des Lichtvektors. Da wir unter dem Lichtvektor hier die Richtung der elektrischen Verschiebung verstanden haben und diese nach der gebräuchlichen Bezeichnung senkrecht zur Polarisationsebene steht, so geht, wenn ϱ'_1 und ϱ'_2 die Achsen des Ovaloidschnittes sind, die Polarisationsebene der Welle, die die Geschwindigkeit ϱ'_1 hat, durch ϱ'_2 und umgekehrt. Es gibt zwei Richtungen, in denen die Durchschnittsfiguren Kreise

werden, in diesen gibt es nur eine Normalgeschwindigkeit der Wellen. Die Polarisationsrichtung wird dann unbestimmt, d. h. es kann sich in dieser Richtung beliebig polarisiertes Licht ausbreiten. Diese Richtungen sind die optischen Achsen; Doppelbrechung tritt in ihnen nicht ein.

Bildet man ferner das Ellipsoid $\frac{1}{\varrho^2} = \frac{\mathfrak{D}_1^2}{A^2} + \frac{\mathfrak{D}_2^2}{B^2} + \frac{\mathfrak{D}_3^2}{C_2}$, das also ebenfalls die Achsen A, B, C hat, so genügen die Achsen eines Diametralschnittes dieses Ellipsoides der Strahlengleichung, die korrespondierend zu dem Fresnelschen Gesetz ist. Führen wir daher durch dieses Ellipsoid einen Diametralschnitt, so entsprechen die Achsen dieses Schnittes den beiden Strahlengeschwindigkeiten, die in der Richtung des Lichtstrahls senkrecht zum Schnitt auftreten. Wieder gibt es zwei Richtungen, in denen die Durchschnittsfiguren Kreise werden, in diesen sind die beiden Strahlengeschwindigkeiten einander gleich. Diese Richtungen heißen die Strahlenachsen. Da dies zweite, auch nach Neumann genannte Ellipsoid, von jenem ersten sich dadurch unterscheidet, daß ihre Achsen einander reziprok sind, so zeigt sich, daß die Kreisschnitte im zweiten Fall mit jenen des ersten Falles nicht zusammenfallen; die beiden optischen Achsen und die beiden Strahlenachsen fallen also nicht zusammen, wohl aber liegen alle vier in der gleichen Ebene, nämlich in der XZ-Ebene, wenn $A > B > C$ ist.

Das Fresnelsche Ovaloid steht zum Neumannschen Ellipsoid in demselben Verhältnis wie die Normalenfläche zur Strahlenfläche. Zieht man an das Ellipsoid Tangentialebenen und fällt aus der Mitte Lote auf diese, so liegen die Fußpunkte von diesen auf dem Ovaloid.

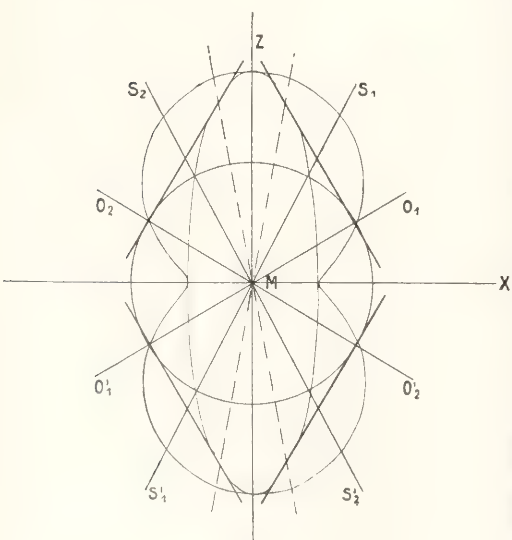


Fig. 7.

Die Beziehung der Strahlenachsen zu den optischen Achsen übersehen wir, wenn wir die Schnittfigur (Fig. 7) von Normalen- und Strahlenfläche mit der XZ-Achse ($A > B > C$) betrachten. In dieser Figur sind $S_1S_2S'_1S'_2$ die Schnittpunkte von Ellipse und Kreis und $O_1O_2O'_1O'_2$ die von Oval und Kreis. Es sind dann S'_1MS_1 und S'_2MS_2 die Strahlenachsen und O'_1MO_1 und O'_2MO_2 die optischen Achsen. Letztere sind auch dadurch zu finden, daß sie durch die auf dem Kreis liegenden Berührungspunkte der gemeinsamen Tangenten an Ellipse und Kreis gehen. Die Strahlenachsen liegen stets zwischen den optischen Achsen und der kleinsten Achse C des Fresnelschen Ovaloids.

Man nennt den spitzen Winkel zwischen den optischen Achsen den Winkel der optischen Achsen und die Symmetrieachse, die in diesem spitzen Winkel liegt, die Mittellinie des zweiachsigen Kristalls. Man nennt einen zweiachsigen Kristall positiv, wenn die Mittellinie der kleinsten Achse das Ovaloids entspricht; die Strahlenachsen liegen dann im Winkel der optischen Achsen und die mittlere Achse B des Ovaloids steht der Größe nach der größeren Achse näher als der kleineren (wie in Fig. 7). Im entgegengesetzten Fall, wo also die Mittellinie der größten Achse A des Ovaloids entspricht, heißt der Kristall negativ.

Wird die mittlere Achse B des Ovaloids und des Ellipsoids einer der beiden anderen Achsen gleich, so werden diese Körper zu Rotationskörpern; die Kristallform wird dann optisch einachsig. Wird B gleich der größeren Achse A, so geht die Strahlenfläche in eine Kugel und ein Ellipsoid über, die sich in der Z-Achse berühren; das Ellipsoid liegt ganz innerhalb der Kugel. Der Kristall ist dann einachsig positiv (vgl. oben Abs. 3). Wird B gleich der kleineren Achse C, so erhalten wir als Strahlenfläche ebenfalls eine Kugel und ein Ellipsoid, die sich jetzt in der X-Achse berühren und von denen die Kugel ganz innerhalb des Ellipsoids liegt. Der Kristall ist dann einachsig negativ.

Bei allen diesen Verhältnissen ist weiter noch zu beachten, daß die Größen A, B, C von den Dielektrizitätskonstanten ε_1, ε_2, ε_3 abhängen und letztere können erfahrungsgemäß für verschiedene Wellenlängen des Lichtes verschiedene Werte haben. Es wird daher der Winkel der optischen Achsen im allgemeinen von der Farbe des Lichtes abhängen, Dispersion der optischen Achsen. Es kann ein Kristall für eine Farbe einachsig, für die anderen Farben zweiachsig

sein, und es können auch die optischen Achsen für verschiedene Farben in verschiedenen Symmetrieebenen des Kristalls liegen (Näheres über derartige Fälle siehe im Artikel „Kristalloptik"). Beispiele für zweiachsig positive Kristalle sind: Anglesit, Chrysoberyll, Cölestin, Euklas, Gips, Olivin, Schwefel, Schwerspat, Topas, Weinsäure. Zweiachsig negativ sind: Arragonit, Achsinit, Borax, Cordierit, Glimmer, Orthoklas.

6. Ein- und Austritt des Lichtes in Kristallen, konische Refraktion. Erreicht eine ebene Welle von einem isotropen Medium her die ebene Grenzfläche eines Kristalls, so haben wir für einen Punkt der Grenzfläche die Wellenfläche (Strahlenfläche) zu konstruieren und dann genau so, wie es bereits in Figur 3 gezeichnet wurde, die beiden im Kristallinnern auftretenden Wellenebenen als Tangentialebenen an die Wellenfläche zu konstruieren. Daraus folgt, wenn φ der Einfallswinkel der Wellennormalen und ψ der Brechungswinkel einer der Wellennormalen im Kristallinnern ist, daß stets $C:V = \sin\varphi:\sin\psi$ ist, wo C die Lichtgeschwindigkeit im äußeren Medium und V die Normalengeschwindigkeit im Kristall ist.

Ist der Einfallswinkel $\varphi = o$, fällt also das Licht senkrecht auf den Kristall, so schreiten auch beide Wellen im Kristallinnern in der gleichen Richtung fort. Fällt eine ebene Welle unter beliebiger Neigung auf eine planparallele Kristallplatte, so schreiten auch nach dem Verlassen des Kristalls beide Wellen in gleicher Richtung fort, obwohl sie im Kristallinnern verschiedene Richtung hatten. Das heißt auch, ein Lichtstrahl wird in zwei Strahlen zerlegt, die aber beide nach Verlassen des Kristalls der Anfangsrichtung wieder parallel sind. Die Erscheinung, wie wir sie in der Figur 2 am Kalkspat beschrieben haben, gilt also für jede planparallele Kristallplatte auch bei beliebiger Neigung der Platte gegen den Strahl.

Blicken wir durch eine Kristallplatte nach sehr fernen Gegenständen mit dem bloßen Auge oder einem auf Unendlich eingestellten Fernrohr, so werden die fernen Gegenstände nicht doppelt gesehen, da unter diesen Verhältnissen die parallelen Strahlen in demselben Punkt der Netzhaut vereinigt werden. Blikken wir dagegen durch die Platte nach einem auf der Unterseite der Platte befindlichen Punkt, so erscheint dieser doppelt. In diesem Falle geht nämlich von dem Punkt eine Lichtbewegung aus, die sich in den beiden Schalen der Wellenfläche ausbreitet. Jede dieser Schalen geht beim Austritt aus dem Kristall bei Abblendung einer hinreichend kleinen Zone, was schon durch die Augenpupille geschieht, in eine Kugelwelle über, so daß zwei von verschiedenen Zentren herkommende Kugelwellen das Auge erreichen.

Schneiden wir aus einem Kristall ein Prisma und lassen paralleles, aus einem Collimator kommendes Licht senkrecht zur einen Prismenfläche einfallen, so können wir mit einem Fernrohr leicht die Richtungen der beiden austretenden Strahlen bestimmen. Wir erhalten so nach der Prismenmethode (vgl. den Artikel „Lichtbrechung") die beiden Verhältnisse C/V für die Normalgeschwindigkeiten oder die Brechungsindizes für die Wellennormalen. Bei den einachsigen Kristallen waren diese mit $n_0 = N_0$ und N_e, bezeichnet.

Die Konstruktion der die Kristallplatte durchsetzenden Strahlen nach der oben beschriebenen Weise führt in zwei Fällen zu einer Besonderheit, wie schon von Hamilton aus der Form der Wellenfläche geschlossen wurde und danach von Lloyd experimentell bestätigt wurde. Es sind dies die beiden Fälle der konischen Refraktion.

Fällt eine ebene Welle so auf eine Kristallplatte, daß die beiden Tangentialebenen, die man zur Konstruktion der gebrochenen Wellen an die Wellenfläche zu legen hat,

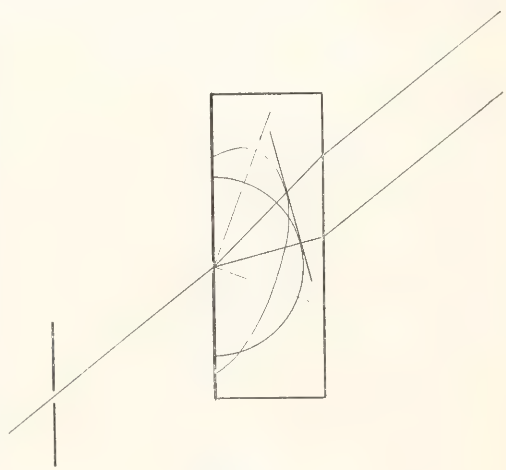


Fig. 8.

zusammenfallen, dann berührt diese Tangentialebene die Wellenfläche in einem vollständigen Kreis, wie aus der Natur der Wellenfläche folgt, die an der Stelle der Strahlenachse eine nabelförmige Vertiefung hat. Die Wellennormale dieser Tangentialebene ist dann eine optische Achse (vgl. Fig. 7). Dem einfallenden Licht entspricht dann im Innern ein Strahlensystem, das auf einem Kegelmantel verteilt ist. Zu beobachten ist die Erscheinung, wenn man die eine Seite der Platte mit Stanniol bedeckt, das nur eine kleine Oeffnung hat. Läßt man in diese einen Lichtstrahl eintreten in solcher Richtung, daß die gebrochene Wellennormale in eine optische Achse fällt (vgl. Fig. 8), so treten auf der anderen Seite der

Platte nicht zwei Strahlen aus, sondern ein ganzes Strahlenbündel, das auf einem Zylindermantel angeordnet ist. Fällt dieses auf einen Schirm, so zeichnet es einen hellen Ring, der beim Entfernen des Schirmes die gleiche Größe behält. Diese Erscheinung heißt die „innere konische Refraktion“ und die optischen Achsen heißen auch die Achsen der inneren konischen Refraktion.

Einen entsprechenden Fall erhalten wir, wenn von einem Punkt auf der einen Plattenoberfläche ein Strahl gerade in der Richtung einer Strahlenachse fortschreitet. Diesem Strahl entspricht dann ein ganzes System von Wellenebenen, nämlich alle diejenigen, die die Strahlenfläche im Endpunkte der Strahlenachse berühren. Diese umhüllen wieder einen ganzen Kegelmantel. Die diesen Wellenebenen entsprechenden Wellen müssen daher ebenfalls nach Verlassen des Kristalls einen Kegel umschließen. Diese Erscheinung ist zu beobachten, wenn man beide Oberflächen der Kristalplatte mit Stanniolplatten bedeckt, die beide eine feine Oeffnung haben und diese Oeffnungen so gegenüberstellt, daß ihre Verbindungslinie in die Richtung einer Strahlenachse fällt. Konzentriert man dann durch eine Linse einen Lichtkegel auf die eine Oeffnung, so wird nur das Licht aus der anderen Oeffnung austreten können, das in der Strahlenachse fortgeschritten ist. Es muß daher aus der zweiten Oeffnung ein Strahlenbündel austreten, das einen Kegelmantel umschließt. Fängt man dieses auf einem Schirm auf, so entsteht wieder ein heller Ring; beim Entfernen des Schirms wird der Ring jetzt jedoch größer. Diese Erscheinung heißt die „äußere konische Refraktion“ und die Strahlenachsen auch die Achsen der äußeren konischen Refraktion.

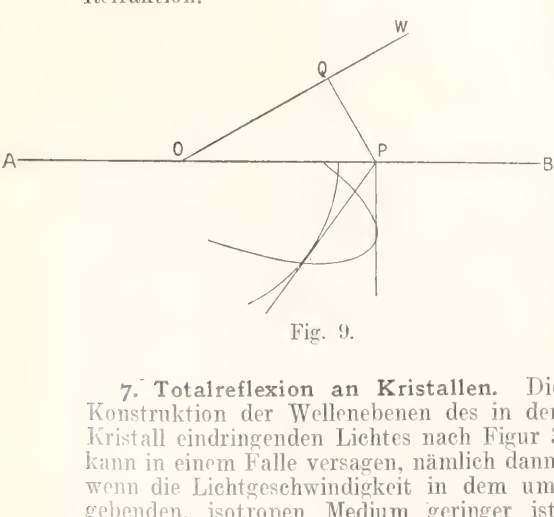


Fig. 9.

7. Totalreflexion an Kristallen. Die Konstruktion der Wellenebenen des in den Kristall eindringenden Lichtes nach Figur 3 kann in einem Falle versagen, nämlich dann, wenn die Lichtgeschwindigkeit in dem umgebenden, isotropen Medium geringer ist, als im Kristall selbst, wenn also dieses Medium selbst stärkere Lichtbrechung besitzt als der Kristall. Zeichnen wir in diesem Falle nach Figur 9 die einfallende Welle OW, wo AB die Grenze des Kristalls ist, und zeichnen QP senkrecht OW, so daß QP=s gleich dem Weg des Lichtes in der Zeiteinheit im isotropen Medium ist, so müssen wir im Kristall die Strahlenfläche in der Größe zeichnen, wie sie in der Zeiteinheit entsteht. Es können dann keine oder beide Schnittkurven der Strahlenfläche mit der Einfallsebene so weit reichen, daß das Lot in P zu AB diese Kurven schneidet; dann ist keine Tangentialebene, deren Normale in das kristallinische Medium hineingerichtet ist, von P aus an die betreffende Schale der Wellenfläche möglich. Das zu dieser Schale gehörende Licht kann nicht in den Kristall eindringen, sondern muß total reflektiert werden. Die Grenze der Totalreflexion haben wir, wenn das Lot in P die Schnittkurve gerade berührt. Durch passende Wahl des Einfallswinkels φ können wir stets erreichen, daß P in die Grenze der Totalreflexion fällt.

Der Grenzwinkel der Totalreflexion kann sehr bequem mit dem Refraktometer von Czapski beobachtet werden, dessen Konstruktionsprinzip im Artikel „Lichtreflexion“ (Fig. 23) angegeben ist. Ist C die Lichtgeschwindigkeit im isotropen Medium, bei dem Instrument von Czapski in der Glashalbkugel, und V die Normalengeschwindigkeit im Kristall, so gilt für die Grenze der Totalreflexion die Beziehung $V=C:\sin\varphi$. Da bei diesem Instrument die Halbkugel mit dem Kristall noch um eine zur Trennungsfläche beider vertikale Achse drehbar ist, so kann man die Werte von V für alle Azimute leicht bestimmen und erhält durch graphische Darstellung dieser Werte die Durchschnittskurven der Normalenfläche mit der Oberfläche des Kristalls.

Aus der Gleichung für die Normalenfläche, dem Fresnelschen Gesetz, folgt nun, daß in jedem Diametralschnitt durch die Normalenfläche die Werte der Radienvektoren V stets zwischen dem größten Werte A und dem kleinsten C liegen müssen, denn ein Wert, der diese Grenzen überschritte, würde bewirken, daß die drei Glieder der Gleichung gleiches Vorzeichen erhielten; dann kann ihre Summe aber nicht Null sein. Ein Diametralschnitt hat aber in seiner Durchschnittslinie mit der YZ-Ebene nach Figur 5 notwendig einen Wert des Vektors V=A, und in der Schnittlinie mit der XY-Ebene einen Wert V=C. In jedem Diametralschnitt sind also die extremen Werte A und C der Radienvektoren der Schnittkurven vorhanden. Bestimmt man daher mit dem Refraktometer von Czapski an einer beliebigen Grenzfläche des Kristalls die extremen Werte

von V, so erhält man direkt die maximale und die minimale Lichtgeschwindigkeit im Kristall, die größte und kleinste Achse der Normalen- und zugleich der Strahlenfläche.

Da jede Durchschnittsfigur vier extreme Werte der Radienvektoren V aufweist, außer dem größten und kleinsten, zwei mittlere, so muß man, um zu entscheiden, welcher der beiden mittleren Werte dem Werte B entspricht, die Totalreflexion noch an einer andersliegenden Kristalloberfläche beobachten. Derjenige der beiden mittleren Werte, der für beide Oberflächen gleich gefunden wird, entspricht der XZ-Ebene und ist dann gleich B.

Auf diese Weise wird die Methode der Totalreflexion die bequemste Methode, die Werte der drei Hauptlichtgeschwindigkeiten in den elektrischen Symmetrieachsen zu bestimmen.

8. Interferenzen in parallelem Licht. Fällt ein paralleles Strahlenbündel, also eine ebene Welle, senkrecht auf eine planparallele Kristallplatte, so treten aus der Platte zwei ebene Wellen aus, die ebenfalls senkrecht zur Kristallplatte fortschreiten und die in zwei zueinander senkrechten Richtungen polarisiert sind. Diese beiden in Luft mit gleicher Geschwindigkeit fortschreitenden Wellen müssen sich zu einer Lichtschwingung vereinigen, deren Charakter wir aber erst erkennen können, wenn noch eine weitere Bedingung erfüllt ist. Ist das einfallende Licht natürliches Licht, so wird seine Schwingungsrichtung in regelloser Weise sehr schnell wechseln (vgl. im Artikel „Lichtinterferenz" den Abschnitt „Kohärenz des Lichtes"), daher werden auch die im Kristall entstehenden beiden Komponenten fortwährend wechselnde Intensitätsverhältnisse haben und zu keiner im einzelnen erkennbaren Interferenzwirkung Veranlassung geben. Ist dagegen das einfallende Licht durch einen Polarisator gegangen (vgl. den Artikel „Lichtpolarisation"), so ist es in einer bestimmten Ebene polarisiert. Bildet diese Polarisationsebene mit der einen Polarisationsebene im Kristall den Winkel φ, so sind die Komponenten der Lichtschwingung in den beiden austretenden Wellen $J \cos \varphi$ und $J \sin \varphi$, wenn J die Amplitude des einfallenden Lichtes ist. Zwischen diesen Komponenten wird nun aber noch eine Phasenverschiebung bestehen, da die beiden Wellen im Kristall ungleiche Geschwindigkeit, also auch ungleiche Wellenlänge haben. Demnach ist zu erwarten, daß die austretenden Wellen sich im allgemeinen zu elliptisch polarisiertem Licht zusammensetzen.

Das austretende Licht wird linear polarisiert sein, zunächst in den Fällen, wo eine der Polarisationsrichtungen mit der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes zusammenfällt, denn in diesem Falle tritt im Kristall nur diese eine Welle auf. Muß das austretende Licht noch einen Analysator (Nicolsches Prisma) passieren, so wird es, wenn dieser mit dem Polarisator parallel steht, ungeschwächt hindurchgehen, steht er um 90° gekreuzt, so wird es völlig ausgelöscht. Durch Aufsuchen dieser „Auslöschstellungen" durch Drehen der Platte zwischen gekreuzten Nikols sind also die beiden Polarisationsrichtungen des die Platte senkrecht durchsetzenden Lichtes leicht festzustellen.

Ferner wird dies austretende Licht linear polarisiert sein, wenn die Phasendifferenz beider Wellen eine ganze Wellenlänge oder gleich 2π oder einem geraden Vielfachen von π ist. In diesem Falle ist es in der gleichen Ebene wie das einfallende Licht polarisiert. Ist die Phasendifferenz eine halbe Wellenlänge oder ein ungerades Vielfaches von π, so ist das austretende Licht ebenfalls linear polarisiert, aber in einer anderen Ebene; sind die Polarisationsebenen im Kristall unter 45° gegen den Polarisator gestellt, so steht diese senkrecht zur Polarisationsebene des einfallenden Lichtes. Im ersten Falle wird es durch den gekreuzt gestellten Analysator, im letzten durch den parallel gestellten ausgelöscht.

In allen anderen Fällen ist das austretende Licht elliptisch polarisiert und kann nach den im Artikel „Lichtpolarisation" angegebenen Methoden genauer untersucht, niemals aber durch den Analysator völlig ausgelöscht werden. Ist die Phasendifferenz $\lambda/4$ oder gleich $\pi/2$ und sind die Polarisationsebenen im Kristall unter 45° gegen den Polarisator gestellt, so ist das Licht zirkular polarisiert. Die Drehung des Analysators hat dann gar keinen Einfluß auf die Helligkeit des hindurchtretenden Lichtes, Viertelwellenlängenplättchen.

Ist das einfallende Licht weißes Licht, so kann, da die Phasendifferenz von der Wellenlänge abhängt, völlige Auslöschung, außer in den oben genannten Auslöschstellungen des Kristalls, immer nur für einzelne Farben eintreten. Im hindurchtretenden Licht werden also diese Farben fehlen, das Licht wird also gefärbt erscheinen. Die Färbung wird am lebhaftesten bei gekreuzter Stellung der Nikols, wenn zugleich die Polarisationsebenen im Kristall unter 45° gegenüber dem Polarisator stehen. Dreht man den Analysator in Parallelstellung zum Polarisator, so werden die vorher ausgelöschten Farben hindurchgelassen, die hindurchgelassenen dagegen ausgelöscht. Die entstehende Mischfarbe ist also der vorigen komplementär.

Die entstehenden Farben haben große Aehnlichkeit mit den Newtonschen Mischfarben bei den Interferenzen an dünnen

Lamellen (vgl. den Artikel „Lichtinterferenz"), da sie in ähnlicher Weise von der Dicke einer Platte abhängen, daher kann man aus dem Charakter der Farbe auf die Dicke der Platte schließen.

Läßt man das durch Polarisation gefärbte Licht auf einen Spalt fallen und entwirft von diesem ein Spektrum, so fehlen in diesem einige Farben; das Spektrum ist von dunklen Streifen durchzogen, ebenso wie es auch zu beobachten ist bei dem durch Drehung der Polarisationsebene gefärbten Licht (vgl. den Artikel „Lichtpolarisation"). Dreht man den Analysator um 45°, so verschwinden die Streifen, dreht man nochmals um 45°, so treten sie wieder auf, aber an den Stellen, wo vorher Helligkeit war, und die vorher dunklen Stellen sind jetzt hell. Hierdurch sind diese Farben von den durch Drehung entstandenen zu unterscheiden.

Beobachtet können diese Farben jederzeit werden, wenn man die Kristallplatte zwischen irgendeinen Polarisator und Analysator bringt und durch das System hindurchsieht. Ein einfacher für diesen Zweck bestimmter Apparat ist von Nörremberg angegeben. Sorgt man dafür, daß nur paralleles Licht einfällt, so kann man die Erscheinung nach der Anordnung von Figur 10 sehr schön projizieren.

Das parallele Lichtbündel durchsetzt Polarisator P, Kristallplatte K und Analysator A. Die Linse L entwirft ein Bild der Platte P auf dem Schirm S. Ist die Platte überall gleich dick, so erscheint das Bild überall gleich gefärbt. Hat die Platte an verschiedenen Stellen ungleiche Dicke, so bilden sich diese auf S in den entsprechend verschiedenen Polarisationsfarben ab. Ist die Platte schwach keilförmig und beleuchtet man mit einfarbigem Licht, so erscheinen im Bilde parallel zur Keilkante dunkle Streifen. Der Abstand zweier Streifen entspricht einem Dickenunterschied der entsprechenden Stellen der Platte von einer Wellenlänge. Für subjektive Beobachtung tritt das Auge an Stelle von Linse und Schirm.

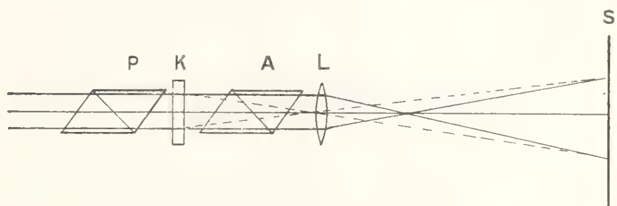


Fig. 10.

Verwendet man an Stelle des Analysators A einen einfachen Kalkspat oder ein Rochonsches oder ähnliches Prisma (vgl. den Artikel „Lichtpolarisation"), so entstehen auf dem Schirm zwei Bilder der Platte, die stets komplementäre Färbung zeigen. Dort, wo sie sich überdecken, entsteht reines Weiß.

9. Interferenzkurven in konvergentem Licht. Die beschriebenen Interferenzfarben im polarisierten Licht treten nicht nur auf, wenn die Lichtstrahlen die Kristallplatte senkrecht durchsetzen, sondern auch, wenn der Lichtdurchtritt unter beliebigem Neigungswinkel erfolgt, denn wir sahen, daß ebene Wellen durch eine planparallele Platte immer in zwei in gleicher Richtung fortschreitende Wellen zerlegt werden. Man kann nun die verschiedenen Interferenzfarben, die unter den verschiedensten Einfallswinkeln durch dieselbe Kristallplatte erzeugt werden, gleichzeitig sichtbar machen, wenn man folgende in Figur 11 schematisch gezeichnete Anordnung trifft. Es ist E_1 die vordere Brennebene der Kondensorlinse L_2 und E_2 die hintere Brennebene der Linse L_3. Wird dann durch die Linse L_1 das Bild einer leuchtenden Fläche, für subjektive Beobachtung etwa einer weißen Wolke, für Projektion das vergrößerte Bild des positiven Lichtkraters einer Bogenlampe, in E_1 entworfen, so geht von jedem Punkt der Fläche E_1 ein Strahlenbündel aus, das als ebener Wellenzug die Kristallplatte K durchsetzt und in einem Punkt der Ebene E_2 wieder zur Vereinigung und Interferenz gebracht wird. Beobachten wir daher die Ebene E_2 mit der Linse L_4, oder projizieren wir sie mit dieser Linse auf einen Schirm, nach dem noch der Polarisator N_1 und der Analysator N_2 in den Strahlengang eingeschaltet sind, so erblicken wir jeden Punkt der Ebene E_2 in der Interferenzfarbe, die unter dem Neigungswinkel entsteht, unter welchem das hierhin gelangende Strahlenbündel den Kristall durchsetzt hat. Es entstehen auf diese Weise in der Ebene E_2 farbige Kurven, die in der Kristalloptik als Interferenzkurven in konvergentem Lichte bekannt sind. Alle Punkte,

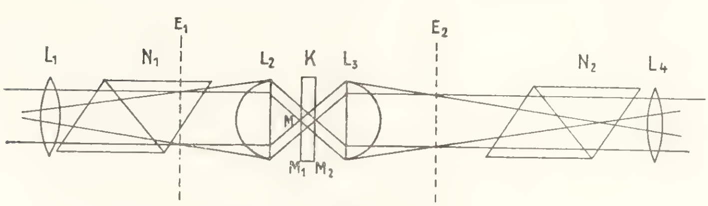


Fig. 11.

die auf einer Kurve gleicher Färbung liegen, haben das Gemeinsame, daß das zu ihnen gelangende Licht in der Platte die gleiche Phasendifferenz erhalten hat.

Von der Form dieser Kurven können wir durch folgende Ueberlegung eine Uebersicht gewinnen. Es sei M_1 die Eintrittsseite des Lichtes an der Kristallplatte, und M_2 die Austrittsseite. Wir bedecken M_1 mit einem Schirm, der in der Mitte M nur eine sehr kleine Blendenöffnung frei läßt; dadurch schränken wir die Lichtstrahlen auf sehr schmale Bündel ein. Durch diese dünnen Strahlenbündel ist dann jeder Punkt der Ebene E_2 in Beziehung gesetzt zu einem bestimmten Punkte auf M_2, und die Kurven in E_2 sind gewissermaßen nach rückwärts projiziert auf M_2. Wir haben also nur die Kurven auf M_2 zu bestimmen, in denen sich hier die Punkte gleicher Phasendifferenz anordnen.

Jedem durch M in die Platte eintretenden Strahl entsprechen in dieser zwei Wellenebenen, die im Kristall in etwas verschiedener Richtung fortschreiten. Wir wollen den Richtungsunterschied, den die beiden Wellennormalen haben, für die Annäherungsrechnung vernachlässigen, dann wird die Phasendifferenz beim Austritt dieses Wellenpaares aus M_2 lediglich durch die Länge und Richtung des Weges im Kristall bestimmt sein. Schreitet nun im Kristall von M aus in der Richtung des Radiusvektors ϱ ein Wellenpaar mit den beiden Normalengeschwindigkeiten V_1 und V_2 fort, so erreicht es im Abstande ϱ von M die Phasendifferenz $\varrho\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_2}\right)$ Drückt man in diesem Ausdruck die Werte von V_1 und V_2 durch die Hauptlichtgeschwindigkeiten und die Winkel g_1 und g_2 aus, welche ϱ mit den optischen Achsen bildet, so wird der Wert der Phasendifferenz proportional mit $\varrho \sin g_1 \sin g_2$. Eine Fläche um M als Mittelpunkt, die der Gleichung $\varrho \sin g_1 \sin g_2 = \text{const.}$ genügt, verbindet daher alle Punkte, für welche die Wellenpaare die gleiche Phasendifferenz haben. Die Gestalt einer solchen Fläche ist durch die Figur 12 dargestellt, in der OA_1, und OA_2 die optischen Achsen sind. Die Durchschnittsfiguren dieser Flächenschar mit der Ebene M_2 der Platte ergeben dann die gesuchten Kurven gleicher Phasendifferenzen.

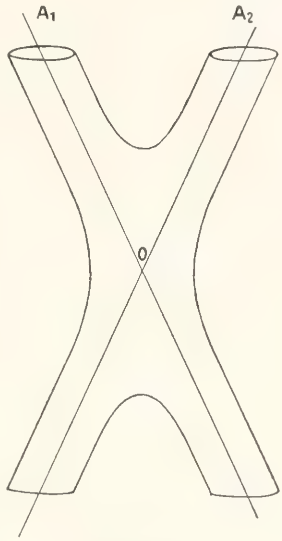


Fig. 12.

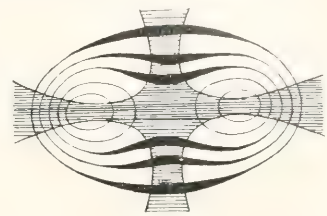


Fig. 13.

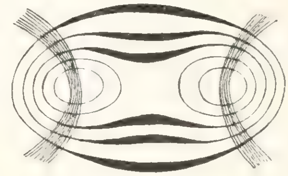


Fig 14.

Aus der Gestalt der Fläche Figur 12 können wir entnehmen, daß die Interferenzkurven bei konvergentem Licht, wenn die Kristallplatte senkrecht zur Mittellinie der optischen Achsen geschnitten ist, Lemniskaten sein müssen, wie sie in Figur 13 und 14 zu erkennen sind. Ist die Platte sehr dünn, oder der Winkel der optischen Achsen sehr spitz, so werden nur die ellipsenartigen Kurven sichtbar sein. Dreht man die Platte so, daß einmal die eine und dann die andere optische Achse des Kristalls in die Richtung der Achse der Kondensatorlinsen L_2 und L_3 kommt, was daran erkannt wird, daß die Lemniskatenbrennpunkte in die Mitte des Bildes kommen, so entspricht der Drehungswinkel dem scheinbaren Winkel der optischen Achsen, d. h. dem Winkel, den die Wellennormalen miteinander bilden, deren Wellen im Kristall in der Richtung der Achsen fortgeschritten sind.

Es können nur dann beide Brennpunkte der Lemniskaten im Bilde zugleich sichtbar sein, wenn der Oeffnungswinkel der Linsen L_2 und L_3 größer ist als der Winkel der optischen Achsen. Der Abstand dieser beiden Brennpunkte im Bilde ist unabhängig von der Plattendicke. Bei zunehmender Plattendicke werden dagegen die Kurven feiner und enger aneinander gedrängt. Bei homogenem Licht sind es abwechselnd helle und vollkommen dunkle Kurven, bei weißem Licht sind sie farbig in ähnlicher Farbenfolge wie die Interferenzringe im Newtonschen Farbenglase (vgl. den Artikel „Lichtinterferenz").

Ist die Platte nicht senkrecht zur Mittellinie der optischen Achsen geschnitten, so

erscheinen die Kurven verzerrt entsprechend den Schnittkurven einer Ebene mit der in Figur 12 dargestellten Fläche. Liegen insbesondere die optischen Achsen in der Ebene der Platte selbst, so werden die Kurven Hyperbeln ähnlich, deren Asymptoten den Winkel der optischen Achsen miteinander bilden.

Ist der Kristall einachsig, so fehlt in der Fläche der Figur 12 der Teil im spitzen Winkel der Achsen, und die Fläche nimmt in ihrem mittleren Teil sehr nahe die Gestalt eines Rotationshyperboloides an, dessen Achse die optische Achse ist. Ist die Platte senkrecht zur optischen Achse geschnitten, so sind die Interferenzkurven Kreise (vgl. Fig. 15). Eine Drehung der Platte in ihrer eigenen Ebene ist dann ohne Einfluß auf die Lebhaftigkeit der Farben.

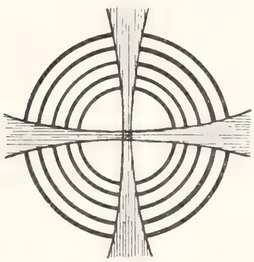


Fig. 15.

Ist die Platte parallel zur optischen Achse aus einem einachsigen Kristall geschnitten, und diese Achse unter 45° zu den Polarisationsebenen des Nicols gestellt, so entstehen wieder hyperbelartige Kurven, deren Asymptoten aber diesmal senkrecht zueinander stehen und in den Polarisationsebenen des Nicols liegen (Fig. 16).

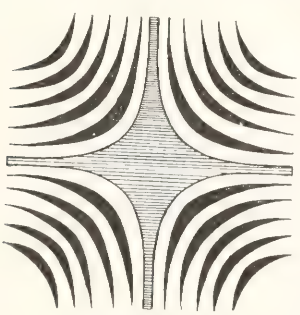


Fig. 16.

Außer von diesen isochromatischen Kurven ist das Bild noch von bei gekreuzten Nikols dunklen, bei parallelen Nikols hellen, nach außen sich fächerartig verbreiternden Kurven durchzogen. Die Entstehung dieser farblosen Streifen ist folgendermaßen zu erklären. Wir sahen, daß eine Kristallplatte in parallelem Licht zwischen gekreuzten Nicols gewisse Auslöschstellungen besitzt, in denen Dunkelheit entsteht. Diese Stellungen liegen dann vor, wenn die Polarisationsrichtungen in der Platte mit denen eines Nikols zusammenfallen. Verfolgen wir nun bei dem konvergenten Strahlenbündel die Lage der Polarisationsebenen für die einzelnen Strahlrichtungen, so zeigt sich, daß für gewisse Zonen der Platte tatsächlich diese Auslöschstellung besteht, und daher bleiben diese Teile bei gekreuzten Nikols dunkel, bei parallelen hell und farblos. Auf diese Weise kommen die dunklen Schatten bei zweiachsigen Kristallen in den Figuren 13, 14 zustande, in Figur 13 steht die Ebene der optischen Achsen des Kristalls in der Ebene eines der Nikols, in Figur 14 unter 45° dagegen geneigt. In Figur 15 und 16 ist das dunkle Schattenkreuz, das das ganze Bild durchzieht, auf die gleiche Weise zu erklären.

Wird in den Strahlengang an einer Stelle zwischen Polarisator und Analysator noch ein Viertelwellenlängenplättchen eingeschaltet und dies so gestellt, das seine Polarisationsebenen gegen die der Nicols um 45° geneigt sind, so macht dieses das Licht in den Auslöschrichtungen zu zirkular polarisiertem. Infolge davon verschwinden die dunklen Schattenkreuze und die isochromatischen Kurven erfüllen das ganze Feld. Aber auch diese Kurven selbst werden zwar nicht in ihrer Form, aber in ihren Dimensionen verändert, und zwar in den verschiedenen Quadranten der Figur verschieden, so daß die Bilder der verschiedenen Quadranten nicht mehr aneinander passen. Die Art der Verschiebungen in diesen Kurven dienen als Erkennungsmittel für den positiven und negativen Charakter des Kristalls (Näheres hierüber siehe in dem Artikel „Kristalloptik").

10. Pleochroismus. Die Polarisationsfarben in Kristallen erhalten sehr häufig dadurch eine erhebliche Modifikation, daß der Kristall selbst farbig ist, d. h. gewisse Farben absorbiert. Es zeigt sich nun, daß, wenn Absorption in einem Kristall vorhanden ist, diese für die verschiedenen Richtungen, in denen man durch den Kristall blickt, meistens nicht die gleiche ist. Kristalle erscheinen daher häufig, je nach der Richtung, in der sie vom Lichte durchsetzt werden, nicht nur verschieden dunkel, sondern auch verschieden gefärbt. Ursprünglich nannte man diese Erscheinung „Dichroismus", indem man annahm, daß sie von der verschiedenen Absorption der beiden im Kristall sich fortpflanzenden Strahlen herrührte, daß also bei einachsigen Kristallen der ordentliche und der außerordentliche Strahl verschieden absorbiert würden. Die genaue Untersuchung hat jedoch festgestellt, daß die Absorption vollständig durch die Schwingungsrichtung im Kristall bestimmt ist, und daß bei einer gewissen Schwingungsrichtung eine bestimmte Absorption am stärksten auftritt. Je mehr die Strahlrichtung im Kristall so liegt, daß die zugehörige Schwingungsrichtung derjenigen, für die Absorption eintritt, nahe kommt, desto stärker wird die Absorption. Man kann daher je nach Wahl der Strahlrichtung alle möglichen Abstufungen der Absorption beobachten und nennt

deswegen die Erscheinung jetzt nicht mehr „Dichroismus“, sondern „Pleochroismus“.

Das bekannteste Beispiel von Pleochroismus ist der Turmalin. Dieser zeigt starke Absorption für jedes Licht, dessen Schwingungen (als elektrischer Vektor aufgefaßt) senkrecht zu seiner optischen Achse liegen. In der Richtung dieser Achse ist der Turmalin daher undurchsichtig. Blickt man senkrecht zur Achse durch den Kristall, so erscheint er durchsichtig. Das hindurchtretende Licht besteht aber nur aus dem außerordentlichen Strahl, der in der Richtung der Achse schwingt. Der ordentliche Strahl, der ja senkrecht zur Achse schwingen muß, wird auch jetzt absorbiert.

Zur Beobachtung des Pleochronismus ist die Haidingersche Lupe sehr bequem, bei welcher eine kleine Blende mit einer Lupe unter Zwischenschaltung eines Kalkspats beobachtet wird. Das Bild der Blende erscheint dann doppelt, und das Licht in beiden Bildern schwingt in zueinander senkrechten Richtungen. Bedeckt man die Blende mit einem durchsichtigen Kristall und blickt gegen einen hellen Hintergrund, so wird die Färbung der beiden Blendenbilder, sobald die Absorption in den beiden Schwingungsrichtungen ungleich ist, eine verschiedene sein. Man kann so leicht auch nur sehr geringe Farbendifferenzen wahrnehmen.

Bei den zweiachsigen Kristallen erscheinen die drei zueinander senkrechten (elektrischen) Symmetrieachsen bestimmend für die Absorption. Schleift man einen Würfel aus einem solchen Kristall, dessen Flächen zu diesen Achsen senkrecht stehen, so erscheint er beim Vorhandensein von Pleochroismus in den drei Richtungen senkrecht zu den Würfelflächen verschieden gefärbt. Beobachtet man die Farbe durch eine Haidingersche Lupe, so kann man jede durch eine Würfelfläche gesehene Farbe in zwei Komponenten zerlegen, deren Schwingungsrichtungen den Symmetrieachsen parallel sind. Es zeigt sich nun, daß die Farbe des parallel einer bestimmten Achse schwingenden Lichtes stets dieselbe ist, gleichgültig durch welches der beiden dieser Achse parallelen Paare von Würfelflächen man hindurchblickt.

Außer dem Turmalin zeigen besonders ausgeprägten Pleochroismus: Pennin, Cordierit, Apophyllit, Zirkon, essigsaures Kupfer, schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak und andere. Bis zu geringem Grade ist Pleochroismus bei fast allen gefärbten Kristallen wahrzunehmen.

Der Pleochroismus hat sich auch für die nicht sichtbaren Strahlen, Ultrarot und Ultraviolett, bei einer Reihe von Kristallen nachweisen lassen, und zwar auch für solche Kristalle, die im Gebiet der sichtbaren Strahlen noch keinen Pleochroismus zeigen.

Pleochroismus hat sich auch künstlich hervorrufen lassen an sonst farblosen Kristallen, wenn diese aus einer Lösung auskristallisierten, der ein Farbstoff zugesetzt war. So erhielt Sénarmont künstlichen Pleochroismus, indem er Strontiumnitrat aus einer mit Campècheholz gefärbten Lösung auskristallisieren ließ.

Theoretische Untersuchungen über den Pleochroismus sind von Voigt, Drude, Carvallo und Moreau ausgeführt worden.

11. **Anwendungen.** Von den Erscheinungen der Doppelbrechung wird in einer sehr großen Zahl von Untersuchungen Gebrauch gemacht, und eine Reihe von diesem Zwecke dienenden Hilfsapparaten werden in dem Artikel „Lichtpolarisation“ beschrieben (Nicolsches Prisma, Prismen von Glan, Rochon, Wollaston, Savartsche Platte, Polarimeter von Cornu). Ein anderes Anwendungsgebiet dieser Erscheinungen findet sich in den Methoden der Untersuchung und Bestimmung von Kristallen und Mineralien; hierüber wird im Artikel „Kristalloptik“ berichtet.

Als weitere wichtige Anwendung der Doppelbrechung bleibt aber noch die Anwendung in der Photometrie zu nennen. Man hat hier im allgemeinen eine Fläche von unbekannter Helligkeit zu vergleichen mit einer anderen Fläche von bekannter Helligkeit. Kann man die Helligkeit der letzteren in meßbarer Weise verändern, so ist man imstande, diese der ersteren gleich zu machen und erhält dadurch ein Maß für die Helligkeit der zu bestimmenden Fläche.

Ein sehr einfaches Mittel eine meßbar veränderliche Helligkeit herzustellen wird nun durch die Doppelbrechung gegeben, indem man das Licht dieser Fläche durch zwei hintereinander geschaltete Nicols hindurchtreten läßt. Sind diese parallel gestellt, so ist die größte Helligkeit vorhanden; wird der eine Nicol aus dieser Anfangsstellung um den Winkel α gedreht, so wird dadurch die Helligkeit auf den Wert $J \cos^2 \alpha$ herabgesetzt. Die Helligkeit der Vergleichsfläche muß bei der Methode, da nur die Hälfte des gesamten Lichtes durch die parallel gestellten Nicols hindurchtritt, mindestens doppelt so groß sein, wie die Helligkeit der zu messenden Fläche.

Größere praktische Bedeutung haben solche Anordnungen gefunden, bei welchen die Helligkeiten beider Flächen in entgegengesetztem Sinne durch Drehung eines Nikols verändert werden. Dazu ist erforderlich, daß das Licht, das von diesen Flächen kommt, in zueinander senkrechten Ebenen polarisiert ist. Eine sinnreiche Einrichtung, in welcher dieses verwirklicht ist, ist von Wild ange-

geben und in Figur 17 schematisch dargestellt. Es sind hier AB und BC die beiden zu vergleichenden Flächen; das von ihnen ausgehende Licht geht zunächst durch das

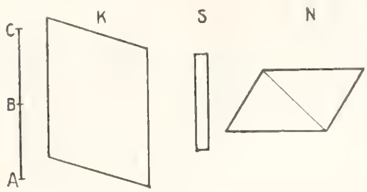


Fig. 17.

Kalkspatrhomboeder. Durch dieses hindurch sieht man zwei Bilder der Fläche ABC, deren eines nach unten hin über das andere teilweise hinübergeschoben ist. Die Mitte des gesehenen Bildes erhält daher Licht sowohl von CB als auch von BA. Wird nun noch vor das Auge die Savartsche Doppelplatte (vgl. den Artikel „Lichtpolarisation") und der Nicol N geschaltet, so werden, wenn beide Flächenstücke gleich hell waren, und wenn die Polarisationsebene des Nicols den Winkel zwischen den Polarisationsebenen des Rhomboeders halbiert, die Streifen in der Savartschen Doppelplatte verschwinden. Ist jedoch eine der beiden Flächen heller als die andere, so sind die Streifen sichtbar; durch Drehen des Nicols um einen Winkel α kann man dann die Streifen wieder zum Verschwinden bringen. Das Verhältnis der Helligkeiten beider Flächen ist dann gleich $tg^2\alpha$, wenn der Winkel α von der Stellung aus gemessen wird, wo die Ebene des Nicols mit dem Hauptschnitt des Rhomboeders übereinstimmt.

Eine empfindlichere Einstellung als auf das Verschwinden von Interferenzstreifen erhält man, wenn man auf das Verschwinden einer scharfen Grenzlinie einstellen kann. Eine derartige Anordnung ist verwirklicht in dem Spektralphotometer von Glan (Fig. 18). Der Spalt Sp eines Spektralapparates ist durch einen quer darüber gelegten Metallstreifen in eine obere und untere Hälfte geteilt. Das aus beiden Spalthälften kommende Licht wird durch die Collimatorlinse parallel gemacht, tritt dann durch ein Wollastonprisma W, durch das Prisma P des Spektralapparates und gelangt so in das Beobachtungsfernrohr, das mit dem Analysator A versehen ist. Durch das Wollastonprisma wird bewirkt, daß im Gesichtsfeld jede Spaltöffnung zwei Spektren gibt, die in zueinander senkrechten Ebenen polarisiert sind. Es ist nun leicht die Dimensionen so zu treffen, daß ein Spektrum der einen und eins der anderen Spaltöffnung, die senkrecht zueinander polarisiert sind, gerade übereinander stehen und sich in einer scharfen Grenze berühren, während die anderen Spektren abgeblendet werden.

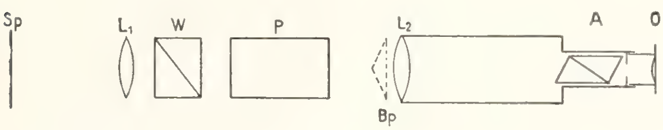


Fig. 18.

Sind beide Spalthälften ungleich hell beleuchtet, so kann man für jede Farbenzone der Spektren durch Drehen des Analysators Helligkeitsgleichheit herstellen. Nimmt man als Ausgangsstellung des Analysators, von der aus der Drehungswinkel α gemessen wird, die Stellung, in der das eine Spaltbild vollkommen ausgelöscht ist, so ist das Verhältnis der Helligkeiten wieder proportional $tg^2\alpha$.

Eine Verbesserung dieser photometrischen Anordnung ist durch König und Martens noch dadurch herbeigeführt, daß vor die Linse L_2 noch ein in Figur 18 gestrichelt gezeichnetes Biprisma Bp vorgeschaltet wird. Dadurch werden die Strahlen so abgelenkt, daß die vorher gerade aneinander stoßenden Spektren übereinanderrücken. Entfernt man nun das Okular des Beobachtungsfernrohres, blendet aus den Spektren durch einen Spalt eine Farbe heraus und blickt mit dem Auge durch diesen Spalt hindurch nach der Linse L_2 mit dem Biprisma, so erscheint die eine Hälfte dieses Prismas im Lichte der einen Spaltöffnung, die andere im Lichte der anderen Spaltöffnung. Bei Einstellung auf gleiche Helligkeit wird die scharfe Kante des Biprismas unsichtbar. Da die zu vergleichenden Flächen hierbei größere Ausdehnung haben, so erreicht man auf diese Weise eine bedeutend leichtere und schärfere Einstellung auf gleiche Helligkeit. Dies photometrische Prinzip ist unter anderem in dem Pyrometer von Wanner (vgl. den Artikel „Thermometrie") angewandt worden.

Literatur. ***P. Drude,*** *Lehrbuch der Optik. 2. Aufl. Leipzig 1906.* — ***P. Groth,*** *Physikalische Kristallographie. 4. Aufl. Leipzig 1905.* — ***F. Pockels,*** *Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig und Berlin 1906.* — ***Th. Liebisch,*** *Physikalische Kristallographie. Leipzig 1891.* — ***A. Becker,*** *Kristallographie. Stuttgart 1903.* — ***O. Chwolson,*** *Lehrbuch der Physik. Bd. 2. Braunschweig 1905.* — ***A. Winkelmann,*** *Handbuch der Physik. 2. Aufl., Bd. 6. Leipzig 1908.* — ***Müller-Pouillet,*** *Lehrbuch der Physik. 9. Aufl., Bd. 2. Braunschweig 1897.*

J. Classen.

Doppelbrechung

Akzidentelle Doppelbrechung.

1. Doppelbrechung amorpher Körper: a) Doppelbrechung von Flüssigkeiten. b) Temporäre Doppelbrechung. c) Permanente Doppelbrechung fester amorpher Körper. 2. Temporäre Doppelbrechung von Kristallen durch mechanische Einwirkung: a) Reguläre Kristalle. b) Nichtreguläre Kristalle. 3. Optische Anomalien (permanente anomale Doppelbrechung) von Kristallen: a) Infolge mechanischer Druckwirkungen. b) Infolge isomorpher Mischung. c) Infolge von Wasserverlust. d) Infolge von Paramorphose. e) Infolge mimetischer Zwillingsbildung.

Unter akzidenteller Doppelbrechung versteht man Doppelbrechung, die nicht der Substanz bezw. ihrer Struktur eigentümlich, sondern erst durch irgendwelche äußere Einwirkungen hervorgerufen ist. An amorphen Körpern und regulären Kristallen ist die akzidentelle Doppelbrechung rein zu beobachten, an Kristallen der übrigen Systeme nur als Modifikation der ursprünglich vorhandenen normalen Doppelbrechung. Die akzidentelle Doppelbrechung kann vorübergehend (temporär) oder dauernd (permanent) sein. Kristalle, welche dauernde akzidentelle Doppelbrechung zeigen, und deren optisches Verhalten nicht ihrer geometrischen Form entspricht, nennt man optisch anomal. Letztere Erscheinung kann jedoch auch darauf beruhen, daß die Kristallstruktur selbst infolge von Umwandlungen, die der Kristall seit seiner Bildung erlitten hat, nicht mehr mit der Form im Einklang steht; insofern ist also der Begriff der optischen Anomalie ein weiterer, als der der permanenten akzidentellen Doppelbrechung. Für das Verständnis der in der Natur vorkommenden optischen Anomalien ist es natürlich wichtig, zunächst die Ursachen und Gesetzmäßigkeiten der künstlich erzeugten akzidentellen Doppelbrechung, speziell in ursprünglich isotropen Körpern, zu kennen; wir betrachten daher zunächst diese.

1. Doppelbrechung amorpher Körper. Amorphe Körper sind an sich, wie in bezug auf jede physikalische Eigenschaft, so auch optisch isotrop. Wenn sie also dennoch Doppelbrechung zeigen, so muß eine äußere Einwirkung vorhanden sein, welche eine Verschiedenartigkeit der Richtungen hervorbringt. Von solchen Einwirkungen kommen in Betracht: Mechanische Einwirkungen, ungleichförmige Temperaturveränderungen, elektrisches und magnetisches Feld. Die Doppelbrechung infolge letzterer beiden Einwirkungen soll in diesem Artikel nur kurz berührt werden; Näheres darüber findet man in den Artikeln „Elektrooptik“ und „Magnetooptik“.

1a) Doppelbrechung von Flüssigkeiten. Manche mehr oder weniger zähe Flüssigkeiten (z. B. Oele) werden, wie zuerst Maxwell an Kanadalbalsam beobachtete, doppelbrechend, wenn sie sich in ungleichförmiger Bewegung befinden, d. h. derart, daß nebeneinander fließende Stromfäden verschiedene Geschwindigkeit haben; dann tritt infolge der inneren Reibung oder Zähigkeit eine Druckverteilung ein, die von dem in ruhenden Flüssigkeiten vorhandenen allseitig gleichen Druck verschieden ist, und diese, nach verschiedenen Richtungen ungleichen Drucke oder Spannungen bedingen die Doppelbrechung. Beobachtungen über deren Gesetze sind von Kundt, de Metz, Schwedoff u. a. angestellt worden, meist in der Weise, daß sich die Flüssigkeit zwischen zwei gegeneinander rotierenden koaxialen Zylinderflächen befand, und der optische Gangunterschied für Strahlen parallel zur Zylinderachse beobachtet wurde. Es zeigte sich, daß für das Auftreten der Doppelbrechung das Vorhandensein beträchtlicher Zähigkeit allerdings notwendig ist, daß aber letztere doch keineswegs allein maßgebend ist. Bemerkenswert ist, daß kolloidale Lösungen (z. B. verdünnte Gelatinelösung und nach Tieri kolloidale Eisenlösung) die Erscheinung auch bei relativ geringer Zähigkeit außerordentlich stark zeigen. Man hat daher vermutet, daß die Dehnung unsichtbarer „Schaumwände“ oder Fäden die eigentliche Ursache der Doppelbrechung bewegter Flüssigkeiten sei, so daß es sich also um inhomogene Substanzen handeln würde.

Außer durch den Einfluß der inneren Reibung bei Bewegung vermögen Flüssigkeiten aber auch in Ruhe durch Einwirkung eines elektrischen oder magnetischen Feldes doppelbrechend zu werden, und zwar gilt dies nach den Beobachtungen von Cotton und Mouton auch von einer großen Reihe chemisch einheitlicher organischer Flüssigkeiten; am stärksten ist sowohl die elektrische als die magnetische Doppelbrechung bei Nitrobenzol und Nitrotoluol. Bei dieser Erscheinung ist nun eine Erklärung durch mechanische Spannungen oder durch anisotrope räumliche Anordnung der Moleküle ganz ausgeschlossen, und man muß entweder annehmen, daß die Moleküle bezüglich ihrer optischen Eigenschwingungen anisotrop werden (Voigt), oder daß sie schon von vornherein anisotrop, aber infolge der Molekularbewegung regellos orientiert sind und durch das elektrische oder magnetische Feld eine teilweise Parallelorientierung erfahren, durch welche die molekulare Anisotropie optisch als Doppelbrechung der ganzen Flüssigkeit zur Geltung kommt (Theorie von Cotton und P. Langevin). Die letztere Erklärung scheint zur Zeit aus mehreren Gründen den Vorzug zu verdienen. Man kann z. B. Suspensionen von feinem Kristallpulver in Flüssigkeiten herstellen, die im elektrischen und magnetischen Felde doppelbrechend werden und in denen dieser Effekt nachweislich von einer Orientierung der suspendierten Kristallteilchen herrührt (Meslin, Chaudier). Ferner zeigen nach neuen Beob-

achtungen von Leiser auch zahlreiche Dämpfe, nach Zeeman Nebel von Salmiak Doppelbrechung im elektrischen Felde. Wenn diese Erklärung sich bestätigt, so könnte man die durch ein elektrisches oder magnetisches Feld doppelbrechend gemachten Flüssigkeiten als eine schwache Nachahmung der „flüssigen Kristalle" (vgl. den Artikel „Flüssige Kristalle") betrachten, indem man annimmt, daß bei diesen eine Parallelorientierung der Moleküle, und zwar eine in kleinen Bereichen vollkommene, von selbst stattfindet (man beachte die Herstellung in größeren Bereichen homogener Doppelbrechung in solchen Flüssigkeiten durch ein Magnetfeld nach den Beobachtungen von O. Lehmann und Maugain).

1b) Temporäre Doppelbrechung fester amorpher Körper. Am frühzeitigsten (Brewster) und genauesten untersucht ist die akzidentelle Doppelbrechung, welche isotrope Körper, wie insbesondere Glas, durch elastische Deformation annehmen. Die einfachste Art, homogene, d. h. im ganzen Körper gleiche Deformation zu erzeugen, ist die Ausübung eines gleichförmigen einseitigen Zuges oder Druckes auf die geraden Endflächen eines prismatischen Körpers. In dieser Weise sind daher die meisten, namentlich die quantitativen Beobachtungen angestellt. Bei Beobachtung senkrecht zur Richtung des Zuges oder Druckes zwischen gekreuzten Polarisatoren gibt sich die Doppelbrechung zunächst durch Aufhellung des Gesichtsfeldes, bei stärkerem Zug oder Druck durch das Auftreten von Interferenzfarben zu erkennen und kann leicht mit irgendeiner Art von Kompensator (vgl. den Artikel „Kristalloptik") gemessen werden. Daß es sich wirklich um Doppelbrechung handelt, hat übrigens schon Fresnel auch direkt durch Ablenkungsbeobachtungen an einseitig gepreßten Glasprismen nachgewiesen.

Die erwähnten Beobachtungen zeigten folgendes. I. Die Stärke der Doppelbrechung (gemessen durch den Gangunterschied auf der Weglänge Eins) ist für alle Richtungen senkrecht zur Druckrichtung gleich — wie das aus Symmetriegründen zu erwarten ist. II. Die Stärke der Doppelbrechung ist proportional dem ausgeübten Zug oder Druck pro Querschnittseinheit. III. Zug und Druck erzeugen Doppelbrechung entgegengesetzten Vorzeichens (dies ist eigentlich schon in II enthalten). Das Vorzeichen der durch einseitigen Druck erzeugten Doppelbrechung ist in den meisten Fällen negativ. — Der Satz II gilt übrigens nur für mäßig große Deformationen, die innerhalb der Elastizitätsgrenze bleiben; er schließt ein, daß nach Aufhebung der mechanischen Einwirkung auch die Doppelbrechung wieder vollständig verschwindet. Ueber die Wirkung größerer Deformationen siehe unter 1c.

Auf Grund dieser Beobachtungstatsachen hat F. Neumann eine allgemeine Theorie der temporären Doppelbrechung in elastisch deformierten amorphen Körpern aufgestellt, indem er noch die Annahme hinzufügte, daß in einem homogen deformierten solchen Körper die Lichtfortpflanzung dieselben Gesetze befolgt, wie in einem homogenen Kristall.

Eine beliebige homogene Deformation wird charakterisiert durch die drei zueinander senkrechten Richtungen der Hauptdilatationsachsen und durch die Größe der 3 Hauptdilatationen δ_1, δ_2, δ_3; sie ist durch ein Ellipsoid mit den Halbachsen $1+\delta_1$, $1+\delta_2$, $1+\delta_3$ darstellbar (vgl. den Artikel „Elastizität"). Da in dem amorphen Körper eine Verschiedenwertigkeit der Richtungen erst durch die Deformation bewirkt wird, so müssen die optischen Symmetrieachsen mit den Symmetrieachsen der Deformation, d. h. den Hauptdilatationsachsen zusammenfallen. Ferner müssen nach dem Erfahrungssatz II die Hauptbrechungsindizes, oder auch, was bei der Kleinheit der in Betracht kommenden Aenderungen gleichbedeutend ist, die Hauptlichtgeschwindigkeiten lineare Funktionen von δ_1, δ_2, δ_3 sein. So ergibt sich der Neumannsche Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} a &= v_0 + q\delta_1 + p\delta_2 + p\delta_3, \\ b &= v_0 + p\delta_1 + q\delta_2 + p\delta_3, \\ c &= v_0 + p\delta_1 + p\delta_2 + q\delta_3, \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; 1)$$

wo v_0 die Lichtgeschwindigkeit im undeformierten Körper, p und q zwei jedem Körper eigentümliche Konstanten (die aber noch, wie v_0 ja auch, von der Wellenlänge abhängen) bedeuten. Für die Doppelbrechung kommen nur die Differenzen der Hauptlichtgeschwindigkeiten in Betracht, sie wird also durch die eine Konstante p—q vollständig charakterisiert.

Da innerhalb der Elastizitätsgrenzen die Deformationen den in dem deformierten Körper herrschenden Spannungen bezw. Drucken proportional sind, so kann man a, b, c auch als lineare Funktionen der den Spannungszustand charakterisierenden Hauptdrucke P_1, P_2, P_3 darstellen, d. h. derjenigen Drucke, welche auf die Flächeneinheit senkrecht zu den Hauptdilatationsachsen wirken; man kann also statt 1) auch setzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{a}{v^0} &= 1 - \mathfrak{q}P_1 - \mathfrak{p}P_2 - \mathfrak{p}P_3, \\ \frac{b}{v_0} &= 1 - \mathfrak{p}P_1 - \mathfrak{q}P_2 - \mathfrak{p}P_3, \\ \frac{c}{v_0} &= 1 - \mathfrak{p}P_1 - \mathfrak{p}P_2 - \mathfrak{q}P_3, \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; 2)$$

wo die „piezooptischen" Konstanten $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{q}$ mit den p, q folgendermaßen zusammenhängen:

$$\mathfrak{q} = \frac{1}{E}\left(\frac{q}{v^0} - 2\nu\frac{p}{v^0}\right), \quad \mathfrak{p} = \frac{1}{E}\left((1-\nu)\frac{p}{v^0} - \nu\frac{q}{v^0}\right). \quad 3)$$

Hier bedeutet E den Elastizitätsmodul, ν das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation bei einseitiger Dehnung. Diese Form der Grundgleichungen ist für viele Anwendungen bequemer als 1), weil häufig aus der gegebenen äußeren Einwirkung die Hauptdrucke direkt bekannt sind. Ist z. B. ein prismatischer oder zylindrischer Körper einem einseitigen Drucke unterworfen, der pro Flächeneinheit seiner ge-

raden Endflächen die Größe P habe, so ist $P_1 = P_2 = 0$, $P_3 = P$, und man erhält aus 2):

$$a = b = v^0(1 - \mathfrak{p}P), \quad c = v^0(1 - \mathfrak{q}P) \quad . \quad . \quad 4)$$

Der Körper verhält sich dann also optisch wie ein einachsiger Kristall mit den durch vorstehende Ausdrücke gegebenen Hauptlichtgeschwindigkeiten. Die Differenz des außerordentlichen und ordentlichen Hauptbrechungsindex ist:

$$n_e - n_o = n^0 . (\mathfrak{q} - \mathfrak{p}) . P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

$(\mathfrak{q}-\mathfrak{p}) . n^0$ ist also das Maß für die durch den einseitigen Druck Eins erzeugte Doppelbrechung. Für einige Glassorten gibt nachstehende Tabelle (nach Messungen von Pockels) die Werte von $\mathfrak{q}-\mathfrak{p}$, wobei als Maßeinheit des Druckes 1 kg pro mm² vorausgesetzt ist.

Zusammensetzung der Gläser							Dichte	$(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})\ 10^6$	n^0
SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	PbO	BaO			
68,1	10,0	2,0	9,5	10,0	—	—	2,457	**+18,4**	1,5123
—	69,1	18,0	—	8,0	—	4,7	2,243	**23,3**	1,5075
32,8	31,0	7,0	3,0	1,0	25,0	—	2,758	**24,45**	1,5452
54,2	1,5	—	8,0	3,0	33,0	—	3,115	**18,75**	1,5700
41,0	—	—	7,0	—	51,7	—	3,88	**16,1**	1,6440
29,3	—	—	3,0	—	67,5	—	4,73	**7,8**	1,7510
17,8	—	1,0	0,4	0,3	80,1	—	6,335	**— 9,8**	1,9625

Positives Vorzeichen der charakteristischen Konstante $\mathfrak{p}-\mathfrak{q}$ bedeutet, daß der Körper unter einseitigem Druck negativ einachsig wird. Dies trifft also für alle untersuchten Glassorten, mit Ausnahme des schwersten Bleisilikat-Flintglases zu. Es war nach obigen Zahlen zu erwarten, daß bei einem Bleioxydgehalt von ungefähr 75% der Uebergang von der negativen zur positiven Doppelbrechung stattfindet; ein solches Glas würde also — wenigstens für eine bestimmte Farbe — durch einseitigen Druck (aber auch durch beliebige Deformation) überhaupt nicht doppelbrechend werden. In der Tat konnte an einem Glase von annähernd dieser Zusammensetzung nachgewiesen werden, daß es für rotes Licht nur etwa den 12. Teil so stark doppelbrechend wurde, wie das obenerwähnte schwerste Flintglas. Da die Doppelbrechung dieses Glases für kürzere Wellenlängen schon beträchtlich größer ist, so zeigt es im weißen Licht zwischen gekreuzten Nicols eine grünlichblaue Aufhellung (statt des normalen „Grau 1. Ordnung“). Diese Glasart kann zu Platten bei Polarimetern usw. Anwendung finden, die durch mechanische Spannung möglichst wenig doppelbrechend werden sollen.

Außer Gläsern sind verschiedene amorphe Körper organischen Ursprungs, wie Leim, Harze und Gummi, Kautschuk, Zelluloid, auf die akzidentelle Doppelbrechung durch einseitigen Druck untersucht worden. Die meisten zeigen das negative Vorzeichen der Doppelbrechung; positiv erwiesen sich Kirschgummi und Traganthgummi. Bei diesen Substanzen ist es indessen sehr fraglich, ob man sie als homogen und strukturlos ansehen darf. Es erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bei ihnen in eine isotrope Grundmasse kristallinische, submikroskopische Teilchen eingelagert sind, die durch die Dehnung oder Kompression eine partielle Orientierung erfahren, welche zur beobachteten Doppelbrechung beiträgt (H. Ambronn).

Der Neumannsche Ansatz gestattet auch die Berechnung des optischen Verhaltens ungleichförmig deformierter Körper, indem man ihn auf die einzelnen Volumelemente anwendet. Man muß nur wissen — und darüber gibt die Elastizitätstheorie Aufschluß — wie die Richtungen und Größen der Hauptdilatationen in dem Körper von Stelle zu Stelle variieren. Das bekannteste Beispiel eines durch ungleichförmige Deformation doppelbrechend gemachten Körpers ist ein gebogener Glasstreifen. Ein solcher ist an der konvexen Seite longitudinal gedehnt, an der konkaven komprimiert; sieht man also senkrecht zur Biegungsebene hindurch, so beobachtet man in der einen Hälfte positive, in der anderen negative Doppelbrechung von nach dem Rande wachsender Stärke, und längs der Mittellinie gar keine Doppelbrechung. Ein anderes, von Neumann untersuchtes Beispiel ist eine von einer Seite her erhitzte Glasplatte, in der während des Eindringens der Wärme ungleichförmige Dilatation und Spannung, und daher Doppelbrechung auftritt. Erwähnt sei noch, daß man neuerdings vorgeschlagen hat, die Doppelbrechung von Glas oder Xylonit zur Bestimmung der Spannungen an Modellen technischer Baukonstruktionen zu benutzen.

Die Neumannsche Theorie verzichtete von vornherein auf eine molekulartheoretische Erklärung der akzidentellen Doppelbrechung infolge von Deformationen. Versuche zu einer solchen Erklärung sind gemacht von Voigt auf Grund der Vorstellung, daß die Schwingungsbedingungen innerhalb

der Moleküle selbst geändert werden, von Larmor und Havelock auf Grund der Annahme, daß die veränderte räumliche Anordnung der Moleküle das wirksame sei. Letztere Theorie vermag aber das meist negative Vorzeichen der durch einseitigen Druck bewirkten Doppelbrechung nicht zu erklären.

1c) **Permanente Doppelbrechung amorpher Körper.** Solange es sich um Deformationen handelt, die innerhalb der Elastizitätsgrenze bleiben und den Spannungen exakt proportional sind, ist es gleichgültig, ob man die Deformationen oder die Spannungen als maßgebend für die Doppelbrechung ansieht, also ob man den Ansatz 1) oder 2) deren Berechnung zugrunde legt. Um die prinzipiell wichtige Frage zu entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen der Wirklichkeit am besten entspricht, sind daher Beobachtungen nötig über die optische Wirkung solcher Deformationen, die entweder nicht mehr proportional den Spannungen sind, oder die durch Ueberschreitung der Elastizitätsgrenze permanent geworden sind, was übrigens meistens gleichzeitig eintritt. Versuche unter diesem Gesichtspunkte sind in neuerer Zeit mehrfach an Substanzen, die starke vorübergehende und dauernde Dehnung gestatten, ausgeführt worden. Die Resultate sind noch widersprechend. Bei Gelatine fanden Leick und Rossi Proportionalität mit der Dilatation, bei Glas Filon und bei Kautschuk Rossi Proportionalität mit der Spannung, bei Zelluloid letzterer keine von beiden; letzteres Resultat würde nach Bjerkén auch für Gelatine und Kautschuk gelten.

Das Verhalten des Zelluloids ist nach Beobachtungen von H. Ambronn besonders dadurch merkwürdig, daß diese Substanz bei mäßiger, vorübergehender Dehnung positive, bei starker und dauernder dagegen negative Doppelbrechung zeigt; dazwischen würde es also einen Uebergangszustand geben, wo das Zelluloid trotz starker Dehnung einfach brechend bleibt; doch tritt dies für Licht verschiedener Wellenlänge nicht gleichzeitig ein, und der Erfolg ist Doppelbrechung von sehr starker Dispersion. Dieses Verhalten hängt vielleicht damit zusammen, daß Zelluloid kein homogener Körper, sondern ein Gemisch von Zelloidin und Kampfer ist.

Von F. Neumann ist auch bereits ein Ansatz gemacht und auf einige spezielle Fälle angewendet worden, um die seit Brewster bekannten und häufig demonstrierten schönen Doppelbrechungserscheinungen zu berechnen, welche schnell gekühlte Gläser zeigen, und welche zu den (unten zu besprechenden) optischen Anomalien regulärer Kristalle dadurch einige Analogie aufweisen, daß sie wesentlich von der Begrenzung der gekühlten Glasstücke abhängen (vortreffliche Abbildungen findet man in H. Hauswaldts Tafelwerk: Interferenzerscheinungen im polarisierten Licht, Neue Folge 1904, Taf. 67 u. 68). Hierbei legte Neumann die Annahme zugrunde, daß für die Doppelbrechung die Unterschiede der gesamten und der bleibenden Deformationen, oder was auf dasselbe hinauskommt, die inneren Spannungen bestimmend sind. Eine exakte Prüfung dieser Annahme an den beobachtbaren Erscheinungen liegt noch nicht vor. — Aehnliche Erscheinungen, wie durch schnelle Kühlung gehärtete Gläser, zeigt übrigens auch eingetrocknete Gelatine (Klocke, Quincke).

2. Temporäre Doppelbrechung in Kristallen durch mechanische Einwirkung. Daß auch in Kristallen durch Einwirkung einseitigen Druckes Doppelbrechung erzeugt, bezw. die schon vorhandene verändert werden kann, ist ebenfalls bereits von Brewster an regulären bezw. optisch einachsigen Kristallen beobachtet worden. Eine Uebersicht der bei beliebiger Deformation eintretenden Veränderungen war aber bei Kristallen, selbst bei regulären, nicht zu gewinnen, bevor leitende theoretische Gesichtspunkte aufgestellt waren. Der Neumannsche Ansatz (1) oder (2) ist nicht ohne weiteres auf Kristalle übertragbar, weil in diesen wegen der Ungleichwertigkeit der Richtungen die optischen Symmetrieachsen nach der Deformation nicht (wie bei isotropen Körpern) von vornherein bekannt sind; es müssen daher hier Formeln aufgestellt werden, welche nicht nur die Größe der Hauptlichtgeschwindigkeiten, sondern auch die Richtungen der optischen Symmetrieachsen als Funktionen der Deformationen oder Spannungen darstellen; dabei können diese Funktionen selbst, wenn es sich um Deformationen innerhalb der Elastizitätsgrenzen handelt, wieder als lineare angenommen werden.

Formeln der genannten Art erhält man, wenn man das optische Verhalten durch die 6 Parameter a_{hk} der auf irgendein im Kristall festes rechtwinkliges Achsensystem bezogenen Gleichung des Indexellipsoids (dessen Hauptachsen die 3 Hauptbrechungsindizes darstellen):

$$1 = a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx + 2a_{12}xy$$

charakterisiert und den Deformationszustand durch die auf das gleiche Achsensystem bezogenen „Deformationskomponenten“ x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y, von denen die 3 ersten die linearen Dilatationen parallel den Koordinatenachsen, die drei letzten die Winkeländerungen zwischen diesen bedeuten. Man hat also zu setzen:

$$\left.\begin{array}{l} a_{11} - a_{11}^0 = p_{11}x_x + p_{12}y_y + p_{13}z_z + p_{14}y_z \\ \qquad\qquad + p_{15}z_x + p_{16}x_y, \\ a_{23} - a_{23}^0 = p_{41}x_x + \ldots\ldots\ldots + p_{46}x_y \end{array}\right\} \quad 6)$$

wo die a_{11}^0, a_{23}^0 die optischen Parameter im undeformierten Zustand, und die p_{hk} individuelle Konstanten des Kristalls (die „elastooptischen“

Konstanten) bedeuten, welche aber noch von der Wahl des Koordinatensystems abhängen. Auf der rechten Seite von 6) kann man statt der Deformationskomponenten mittels der linearen Grundformeln der Elastizitätstheorie auch wieder die Druckkomponenten $X_x \ldots\ldots Y_z \ldots\ldots$ (das sind die normal und tangential auf Flächenelemente senkrecht zu den Koordinatenachsen wirkenden Drucke) einführen und erhält dadurch das äquivalente System

$$\left.\begin{array}{l} a_{11} - a_{11}^0 = -\{\pi_{11}X_x + \pi_{12}Y_y + \pi_{13}Z_z \\ \qquad + \pi_{14}Y_z + \pi_{15}Z_x + \pi_{16}X_y\} \\ \\ a_{23} - a_{23}^0 = -\{\pi_{41}X_x + \ .\ .\ + \pi_{46}X_y\}, \end{array}\right\} \ldots 7)$$

dessen Koeffizienten π_{hk}, die „piëzooptischen Konstanten", sich aus den p_{hk} und den Elastizitätskonstanten des Kristalls zusammensetzen.

Die Gleichungssysteme 6) und 7) nehmen eine einfachere Gestalt (mit weniger verschiedenen Konstanten) an, wenn der Kristall Symmetrieeigenschaften besitzt und man ein durch diese ausgezeichnetes Achsensystem zugrunde legt. Diese Vereinfachungen ergeben sich durch die Ueberlegung, daß die Formeln ungeändert bleiben müssen bei jeder Koordinatentransformation, die dem Uebergang zu einem kristallographisch gleichwertigen Achsensystem entspricht, also z. B. bei einer Drehung um die Z-Achse von 60°, 120°, 180°, wenn der Kristall hexagonal und die Z-Achse seine Hauptachse ist.

2a) Reguläre Kristalle. Wählt man hier die drei untereinander gleichwertigen 4- bezw. 2-zähligen Symmetrieachsen, d. h. die Würfelnormalen, zu Koordinatenachsen, so nehmen die Formeln 6) nachstehende einfache Gestalt an:

$$\left.\begin{array}{l} a_{11} = a_{11}^0 + p_{11}\, x_x + p_{12}(y_y + z_z) \\ \\ a_{23} = p_{44} y_x; \end{array}\right| \ldots 8)$$

darin ist a_{11}^0 das reziproke Quadrat des ursprünglichen Brechungsindex (a^{02}). Ebenso wird aus 7):

$$\left.\begin{array}{l} a_{11} = a^{02} - \pi_1 X_x - \pi_2(X_x + Y_y + Z_z) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{23} = -\pi_3 Y_z, \end{array}\right\} \ldots 9)$$

wo π_1 für $\pi_{11} - \pi_{12}$, π_2 für π_{12}, π_3 für π_{44} gesetzt ist. Von diesen Konstanten sind für die Doppelbrechung nur die beiden: π_1 und π_3 bestimmend; das Glied mit dem Faktor π_2 bestimmt nur eine hinzukommende gemeinsame Aenderung der Brechungsindizes.

Die Beobachtungen beziehen sich auf die Wirkung einseitigen Druckes. Bildet dessen Richtung mit den Würfelnormalen Winkel, deren Kosinus bezw. l_1, l_2, l_3 sind, und ist P die Größe des Druckes, so ist

$$X_x = Pl_1^2,\ Y_y = Pl_2^2,\ Z_z = Pl_3^2,\ Y_z = Pl_2 l_3,$$
$$Z_x = Pl_3 l_1,\ X_y = Pl_1 l_2.$$

Die Einsetzung ergibt, daß ein regulärer Kristall durch einseitigen Druck im allgemeinen optisch zweiachsig wird; nur wenn die Druckrichtung in eine Würfelnormale $(l_1 = 1,\ l_2 = l_3 = 0)$ oder Oktaedernormale $\left(l_1 = l_2 = l_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\right)$ fällt, wird er einachsig, wobei die Stärke der Doppelbrechung sich im ersten Fall durch die Konstante π_1, im zweiten durch π_3 bestimmt.

Da die Art der Doppelbrechung, d. h. die Lage der optischen Symmetrieachsen und der optischen Achsen, nur von den Verhältnissen der Größen $a_{11} - a_{33}$, $a_{11} - a_{22}$, a_{23}, a_{31}, a_{12} abhängt, und letztere hier sämtlich dem Drucke proportional sind, so sind in einem regulären Kristall die Richtungen der optischen Symmetrieachsen und optischen Achsen von der Größe des Druckes unabhängig und allein durch dessen Richtung bestimmt. Ferner ist für letztere Abhängigkeit nur das Verhältnis $\varkappa = \pi_3/\pi_1$ der piëzooptischen Konstanten π_3 und π_1 maßgebend. Es lassen sich daher die möglichen Fälle der Doppelbrechung regulärer Kristalle durch einseitigen Druck ziemlich einfach von vornherein übersehen.

Es genügt hierfür, in Rücksicht auf die Symmetrieverhältnisse, die Lage der optischen Achsen zu verfolgen, wenn man die Druckrichtung einerseits einen halben Quadranten einer Würfelfläche, andererseits einen ganzen Quadranten einer Rhombendodekaederfläche durchlaufen läßt. Die Rechnung zeigt, daß dabei, je nach dem Werte der Konstante $\varkappa$, vier Typen regulärer Kristalle zu unterscheiden sind. Für drei dieser Typen, charakterisiert durch: II. $0 < \varkappa < +1$, III. $-1 < \varkappa < 0$, IV. $\varkappa < -1$, sind Vertreter bekannt: zu II gehören Steinsalz, Kali- und Ammoniak-Alaun, Natriumchlorat; zu III Flußspat und Salmiak, zu IV Sylvin. Ihr Verhalten wird durch untenstehende Figuren 1 bis 3 veranschaulicht, in denen in stereographischer Projektion auf eine Rhombendodekaederfläche (mit Normale D) für eine Reihe von Druckrichtungen, die in einem Quadranten einer Würfelebene (X^0Y^0) und einem Quadranten einer Dodekaederebene (Z^0D oder Aequatorkreis) liegen, die ihnen entsprechenden optischen Achsen und eine Mittellinie dargestellt sind. Die Druckrichtungen sind durch kleine Kreuze, die optischen Achsen durch Kreise, eine ihrer Mittellinien durch Striche markiert, und die

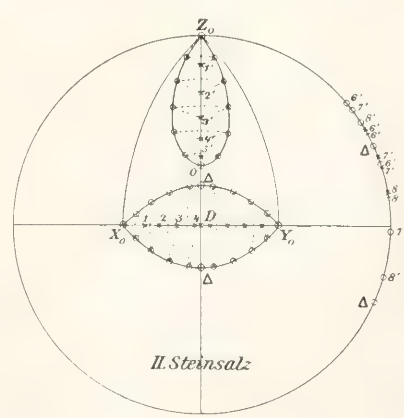


Fig. 1.

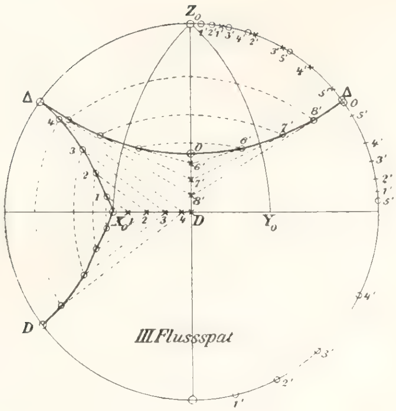


Fig. 2.

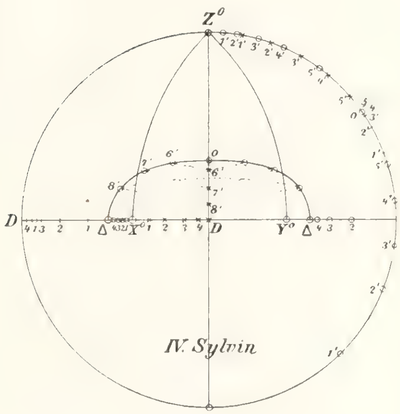


Fig. 3.

zusammengehörigen Richtungen durch gleichlautende Ziffern bezeichnet; außerdem ist die Zusammengehörigkeit der Druckrichtungen und optischen Achsenrichtungen noch durch gestrichelte Verbindungslinien angedeutet. Ferner sind (ausgezogen) die Kurven eingezeichnet, auf denen sich die Projektionspunkte der optischen Achsen bewegen, soweit die letzteren nicht in eine Symmetrieebene fallen. Der Punkt O ist die im Quadranten Z^0D liegende Oktaedernormale, die Punkte Δ sind die speziellen optischen Achsen, die zu D als Druckrichtung gehören. In den Fällen, wo die zu einer Druckrichtung in einer Dodekaederebene gehörigen optischen Achsen in derselben Ebene liegen, sind diese Richtungen auf dem Aequatorkreise (der ja auch eine Dodekaederebene ist), statt auf Z^0D eingetragen; ferner sind Richtungen, die außerhalb des Aequatorkreises fallen würden, durch die ihnen entgegengesetzten innerhalb desselben ersetzt. Die Winkelgrößen in den Figuren sind die speziellen, welche bezw. für Steinsalz, Flußspat und Sylvin gelten, bei denen $\varkappa$ die Werte +0,704, —0,48, —2,53 besitzt.

Die Größen π_1 und π_3 in 9) bedeuten, mit dem Faktor $\frac{1}{2}(n^0)^3$ multipliziert, die Stärke der Doppelbrechung $n_e - n_0$ des durch den Druck 1 kg pro mm² optisch einachsig gemachten Kristalls, wenn die Druckrichtung eine Würfel- bezw. Oktaedernormale ist; ihr Vorzeichen gibt dabei zugleich den Charakter der Doppelbrechung an. In nachstehender Tabelle sind für die untersuchten Kristalle die Zahlwerte von $\frac{1}{2}(n^0)^3\pi_1$ und $\frac{1}{2}(n^0)^3\pi_3$ (gültig für Natriumlicht) mitgeteilt:

	n^0	$\frac{1}{2}(n^0)^3\pi_1 \cdot 10^5$	$\frac{1}{2}(n^0)^3\pi_3 \cdot 10^5$
Steinsalz . .	1,544	—2,195	—1,540
Kalialaun . .	1,456	—6,65	—0,704
Flußspat . .	1,434	—2,105	+1,014
Sylvin . . .	1,490	+2,78	—7,04

Bei den Kristallen der Typen III und IV, die negatives $\varkappa$ haben, ist der Charakter der Doppelbrechung also für die beiden angegebenen Druckrichtungen entgegengesetzt. Wenn man noch die möglichen beiden Vorzeichen von π_1 und π_3 berücksichtigen würde, so hätte man im ganzen 8 mögliche Typen regulärer Kristalle zu unterscheiden.

Es sei übrigens bemerkt, daß die durch Druck herstellbare Doppelbrechung viel zu schwach ist, um die angegebene, berechnete Lage der optischen Achsen etwa im Achsenwinkelapparat direkt beobachten zu können. Die Beobachtungen an regulären Kristallen erstreckten sich vielmehr nur auf die im parallelen Licht in verschiedenen Richtungen gemessenen Gangunterschiede und auf die Auslöschungsrichtungen, ergaben hier aber eine so gute Bestätigung der Theorie, daß auch deren weitere Folgerungen, wie bezüglich der Lage der optischen Achsen, gesichert erscheinen.

Das optische Verhalten des einseitig komprimierten regulär-tetartoedrischen Natriumchlorats ist insofern noch von besonderem Interesse, als diese Substanz im natürlichen Zustande optisches Drehungsvermögen besitzt, und sich hier also die künstlich erzeugte Doppelbrechung dem Drehungsvermögen superponiert. Die Gesetze dieser Superposition, die sich ohne eine spezielle Theorie des Drehungsvermögens aufstellen ließen, sind allerdings weniger an dem durch Druck, als an dem durch Einwirkung eines elektrischen Feldes doppelbrechend gemachten Natriumchlorat, ferner an dem durch Druck ⊥ zur Hauptachse zweiachsig gemachten Quarz experimentell geprüft worden.

2b) Nichtreguläre Kristalle. Am auffälligsten ist die Veränderung der Doppelbrechung durch mechanische Einwirkung an optisch einachsigen Kristallen zu beobachten, wenn man sie einseitigem Drucke senkrecht zur Hauptachse unterwirft und in der Richtung der letzteren im Polarisationsapparat für konvergentes Licht beobachtet: man sieht dann das Achsenbild eines zweiachsigen Kristalls entstehen, wobei sich die optischen Achsen mit wachsendem Druck erst schnell, dann langsamer voneinander entfernen. Diese Erscheinung ist ebenfalls zuerst von Brewster bemerkt worden; später sind weitere Beobachtungen darüber an Quarz, Beryll, Turmalin, Kalkspat, Apophyllit, Zirkon, Mellit, Apatit von Moigno und Soleil,

Pfaff und Bücking angestellt worden. Dabei ergab sich die Regel, daß die Ebene der auseinandertretenden optischen Achsen bei positiv einachsigen Kristallen parallel, bei negativen senkrecht zur Druckrichtung liegt, oder anders ausgedrückt, daß die in die Druckrichtung fallende Achse des Indexellipoids relativ zu den zur Druckrichtung und Hauptachse senkrechten Achsen durch den Druck verkleinert wird. Diese Regel entspricht dem Verhalten der meisten isotropen Körper, durch einseitigen Druck negativ einachsig zu werden; denn dies kommt auch dadurch zustande, daß sich die in die Druckrichtung fallende Achse des Indexellipsoids relativ zu den beiden anderen verkleinert. Wie nun aber bei isotropen Körpern Ausnahmen von diesem Verhalten bekannt sind (siehe oben unter 1 a), so ist zu erwarten, daß auch die obige Regel für einachsige Kristalle keine allgemeine Gültigkeit haben wird.

Das Gesetz, nach welchem der Winkel der optischen Achsen 2 Ω mit dem Druck wächst, ist nach der allgemeinen Theorie der piezooptischen Erscheinungen (siehe oben S. 1081) leicht vorherzusagen, wenn man berücksichtigt, daß allgemein

$$\sin \Omega = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}}$$

ist, wenn b die mittlere der drei Hauptlichtgeschwindigkeiten bezeichnet.

Da nämlich im vorliegenden Falle a und b beide durch die Einwirkung des Druckes aus a^0, der ordentlichen Lichtgeschwindigkeit im undeformierten Kristall, hervorgegangen sind, c dagegen aus c^0, so ist $a^2 - b^2$ sehr klein gegen $a^2 - c^2$, ferner nach dem allgemeinen Ansatz 7) dem Drucke proportional, dagegen $a^2 - c^2$ nur wenig von dem ursprünglichen Werte ${a^0}^2 - {c^0}^2$ verschieden. Somit muß $\sin \Omega$ oder auch der (immer nur sehr kleine) Achsenwinkel 2 Ω selbst, und ebenso der in Luft beobachtete scheinbare Achsenwinkel, proportional der Quadratwurzel aus dem Drucke wachsen. Dieses Gesetz wird in der Tat durch die von Bücking und Pockels angestellten Messungen befriedigend bestätigt.

Der Quarz, der sich für diese Beobachtungen wegen seiner Homogenität und relativ schwachen Doppelbrechung (die für ein großes Verhältnis $\Omega/\sqrt{P}$ günstig ist) besonders eignet, bietet infolge seines Drehungsvermögens noch eine Besonderheit dar; ist er durch seitlichen Druck optisch zweiachsig gemacht, so zeigt er nämlich Drehungsvermögen in der Richtung beider optischen Achsen, und zwar in gleicher Stärke, wie vorher in Richtung der Hauptachse (Mach und Merten). Der seitlich gepreßte Quarz bot so in der Tat das erste Beispiel eines zweiachsigen Kristalls mit Drehungsvermögen dar; erst neuerdings ist dieses auch an von Natur zweiachsigen Kristallen aufgefunden worden. Die eigenartigen Interferenzerscheinungen, welche der zweiachsig gemachte Quarz z. B. bei Beobachtung in zirkularpolarisiertem Lichte zeigt, finden sich zum Teil in dem großen Hauswaldtschen Tafelwerk (II, Taf. 73; III, Taf. 24, 25) photographisch dargestellt. Erwähnt sei noch, daß der Quarz auch durch Einwirkung eines zur Hauptachse senkrechten elektrischen Feldes optisch zweiachsig wird, was mit der polaren Natur seiner 2-zähligen Nebenachsen zusammenhängt (Näheres hierüber siehe im Artikel „Elektrooptik").

Messungen, welche zur Bestimmung aller piezooptischen Konstanten (der π_{hk} der Gleichungen 7) dienen konnten, sind von Pockels an Quarz und Kalkspat ausgeführt worden. Die Zahl der verschiedenen Konstanten beträgt für diese, dem rhomboedrischen System angehörigen Kristalle 8. Die Größenordnung dieser Konstanten — wenigstens der größeren von ihnen — ist dieselbe wie bei den oben angeführten regulären Kristallen.

3. Permanente anomale Doppelbrechung (optische Anomalien) von Kristallen. Ueberaus häufig beobachtet man an natürlichen und künstlich hergestellten Kristallen Abweichungen des optischen Verhaltens von demjenigen, welches man nach ihrer geometrischen Symmetrie erwarten sollte; es zeigen also z. B. viele reguläre Kristalle Doppelbrechung, solche des hexagonalen, rhomboedrischen oder tetragonalen Systems erweisen sich optisch zweiachsig, in rhombischen fallen die optischen Symmetrieachsen nicht mit den geometrischen zusammen. Diese „optischen Anomalien" können sehr verschiedene Ursache haben. Es sind zunächst die Fälle, wo wirklich ein Widerspruch zwischen der optischen Symmetrie und der kristallographischen besteht, zu unterscheiden von denjenigen, wo dieser Widerspruch nur ein scheinbarer ist, vorgetäuscht dadurch, daß die äußere Kristallform eine höhere Symmetrie besitzt, als der Kristallstruktur zukommt. Wir betrachten hier vorzugsweise die erste Gruppe, die eigentlich optisch anomalen Kristalle. Es muß jedoch bemerkt werden, daß es oft durchaus nicht leicht zu entscheiden ist, zu welcher der beiden Gruppen ein optisch anomaler Kristall zu rechnen ist.

3a) Anomalien durch mechanische Einwirkung. Es sei zunächst an die unter 1 c erwähnten Beobachtungen erinnert, die zeigen, daß stark deformierbare isotrope Körper, wie Zelluloid, halbeingetrocknete Gelatine, durch starke Dehnung dauernde Doppelbrechung annehmen. Bei Kristallen sind ähnlich starke Deformationen ohne Zerbrechen nicht möglich, ausgenommen bei den „weichen" Kristallen einiger organischer Verbindungen und solchen Kristallen, die Gleitflächen besitzen. Zu letzteren gehört z. B. Steinsalz, welches daher beträchtliche permanente Deformationen erfahren kann. Hierbei tritt nun auch bleibende Doppelbrechung auf, jedoch nicht gleichmäßig in der ganzen Masse, sondern nur in scharf begrenzten Streifen, die parallel zu den Rhombendodekaederflächen — den Gleitflächen —

verlaufen. Solche doppelbrechende Streifen (oder Schichten), die in natürlichen Kristallen vorkommen, wird man demnach ebenfalls der Einwirkung äußeren Druckes zuschreiben dürfen. Aehnliches gilt von Sylvin und Zinkblende; bei letzterer verlaufen die doppelbrechenden Streifen nach den Oktaederflächen. An künstlichen Kristallen von Bleinitrat beobachtete R. Brauns Doppelbrechung, die dem Anschein nach durch den Druck, den angewachsene Kristalle beim Wachstum ausgeübt hatten, erzeugt war.

In anderen Fällen optisch anomaler natürlicher Kristalle ist es durch die Umstände ihres Vorkommens und die Art der anomalen Doppelbrechung wenigstens wahrscheinlich, daß letztere von äußeren Druckwirkungen herrührt, welche die Kristalle nach ihrer Bildung erfahren haben, — namentlich wenn man erwägt, daß im Gestein eingeschlossene Kristalle wohl größere einseitige Drucke vertragen konnten, als freie, und daß ferner Drucke, die sehr lange Zeit wirkten, vielleicht beträchtlichere Nachwirkungen hinterlassen konnten, als die kurz dauernden Drucke bei Laboratoriumsversuchen. Von Kristallen, deren optische Anomalien wahrscheinlich so zu erklären sind, seien genannt Diamant, Beryll, Quarz, Zirkon, Feldspat. Quarz und Feldspat z. B. zeigen als Gemengteile von Gesteinen, welche starke Lagerungsstörungen, Faltungen usw. erlitten haben, häufig innerhalb desselben Kristalls stetig veränderliche Orientierung der optischen Symmetrieachsen, die sich durch sogenannte „undulöse Auslöschung" im polarisierten Licht zu erkennen gibt. Im konvergenten Licht zeigen in solchen Gesteinen Minerale, die normalerweise optisch einachsig sind, nicht selten ein zweiachsiges Interferenzbild. Am Apatit hat Bücking auch experimentell durch Druck remanente Zweiachsigkeit erzeugen könne.

An sich erscheint es auch denkbar, daß optische Anomalien durch schnelle Abkühlung hervorgerufen sein können; denn bei Steinsalz und Sylvin hat Brauns in dieser Weise permanente Doppelbrechung künstlich erzeugen können (Abbildungen im Hauswaldtschen Tafelwerk II, T. 72). Endlich ist hier noch zu erwähnen die lokale Doppelbrechung in der Umgebung von Einschlüssen fremder Körper, die man z. B. in Diamant beobachtet hat. Hier sind wahrscheinlich tatsächlich Spannungen vorhanden, die durch abweichende Ausdehnungskoeffizienten der Einschlüsse und der umgebenden Kristallsubstanz entstanden sind, indem die bei einer höheren Temperatur gebildeten Kristalle sich abkühlten.

3b) Anomalien infolge isomorpher Mischung. Zahlreiche Mineralien, bei denen man besonders ausgeprägte optische Anomalien beobachtet hat, sind nicht von konstanter chemischer Zusammensetzung, sondern bestehen aus Mischungen mehrerer, nachweislich oder wahrscheinlich isomorph kristallisierender Verbindungen. Brauns vermutete daher, daß isomorphe Beimischungen eine Ursache optischer Anomalien sein können, und erbrachte den Nachweis für die Richtigkeit dieser Vermutung durch eine ausgedehnte Untersuchung künstlich hergestellter Kristalle verschiedener isomorpher Salze, insbesondere der regulär kristallisierenden Nitrate von Blei und Baryum und der ebenfalls regulären Alaune. Es zeigte sich allgemein, daß die Kristalle der einfachen Salze einfachbrechend, dagegen diejenigen von Mischkristallen anomal doppelbrechend waren. Diese anomale Doppelbrechung regulärer Mischkristalle hat aber noch ein besonderes Charakteristikum: die Abhängigkeit von der äußeren Begrenzung. Ein solcher Kristall erscheint nämlich hinsichtlich seines optischen Verhaltens zusammengesetzt aus Pyramiden (sogenannten „Anwachspyramiden"), die sich von seinen einzelnen Begrenzungsflächen aus in das Innere erstrecken (so daß sie bei völlig regelmäßiger Ausbildung des Kristalls alle ihre Spitzen in dessen Mittelpunkt haben würden), und deren optischer Charakter durch die kristallographische Symmetrie der betreffenden Kristallflächen bestimmt ist. So sind z. B. an Kristallen von Bleinitrat mit Beimischung von Baryumnitrat, die von Flächen des Würfels (100), Oktaeders (111) und Pyramidenwürfels (210) begrenzt sind, die Anwachspyramiden der Würfelflächen einfachbrechend, diejenigen der Oktaederflächen positiv einachsig mit optischer Achse senkrecht zu den Flächen (111), diejenigen der (210)-Flächen negativ zweiachsig mit Achsenebene parallel der Symmetrielinie dieser Flächen. Dieser optische Aufbau gibt sich an Platten, die aus dem Kristall geschnitten sind, bei Beobachtung im polarisierten Licht in einer mehr oder weniger regelmäßigen Felderteilung zu erkennen, die besonders deutlich durch verschiedene Färbung hervortritt, wenn man mit Einschaltung eines Blättchens vom Rot 1. Ordnung beobachtet. So zeigt z. B. nach Brauns eine Platte parallel (100) aus einem oktaedrischen Kristall das Bild der Figur 4, eine solche aus einem Kristall der Kombination (100) (111) das

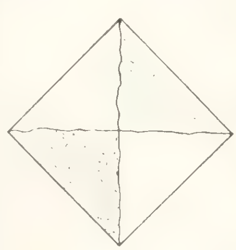


Fig. 4.

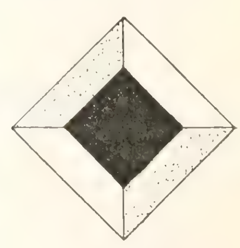


Fig. 5.

von Figur 5 (die hell gelassenen Felder würden gelb, die punktierten blau erscheinen; das Mittelfeld in Figur 5 ist einfachbrechend).

Ganz ähnlich ist das optische Verhalten von Alaunmischkristallen, nur insofern einfacher, als hier als Begrenzungsflächen gewöhnlich nur Oktaederflächen auftreten, deren Anwachspyramiden optisch einachsig mit der Achse parallel der Oktaedernormale sind (vgl. Figur 6, die einen Schnitt parallel einer Oktaederfläche durch die Mitte eines oktaedrischen Kristalls darstellt; die schraffierten Felder sind in Auslöschstellung). Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ bei Mischungen von Kali- und Ammoniak-Tonerdealaun, positiv bei anderen Mischkristallen; kombinierte Mischkristalle aus zwei vereinigten Lösungen, die einzeln Mischkristalle entgegengesetzten Charakters liefern, können wieder einfachbrechend werden. Man kann einen Alaunkristall bekanntlich leicht in Lösungen anderer Alaune oder Alaunmischungen weiterwachsen lassen und so Ueberwachsungen von abwechselnder Zusammensetzung herstellen; dabei behält jede Mischung den ihr eigentümlichen Charakter bei und man erhält eine Zonenstruktur, die an Schnitten aus solchen Kristallen im polarisierten Licht durch die verschiedene Doppelbrechung der Schichten deutlich hervortritt (vgl. Figur 7, die einen Oktaederschnitt durch einen Kristall von Ammoniakalaun mit Ueberwachsungen von Ammoniak-Tonerde- + Kali-Eisenalaun (positiv) und Ammoniak-Tonerde- + Kali-Tonerdealaun (negativ) darstellt, letztere beide Schichten sind durch eine schmale isotrope Zone getrennt. Photographische Abbildungen der Anomalien der Nitrat- und Alaunmischkristalle findet man in Hauswaldts Werk II, Taf. 60—62).

Zu erwähnen ist noch, daß das Auftreten sogenannter vizinaler Flächen, z. B. einer stumpfwinkligen Fazettierung der Oktaederflächen durch Flächen eines dem Oktaeder sehr naheliegenden Achtundvierzigflächners, sich sogleich auch in der optischen Struktur der Mischkristalle bemerklich macht, indem jede, einer einheitlichen Oktaederfläche zugehörige Anwachspyramide in sechs solche von optisch zweiachsigem Charakter zerfällt, und somit auch der zentrale Teil einer nach einer Oktaederfläche geschnittenen Platte aus einem solchen Kristall eine Teilung in sechs Felder aufweist (Fig. 8).

Manche regulär kristallisierte Mineralien zeigen optische Anomalien, die so sehr denen der vorstehend erwähnten Nitrate und Alaune gleichen, daß man (in Berücksichtigung auch der auf Mischung hinweisenden veränderlichen Zusammensetzung dieser Minerale) wohl berechtigt ist, auch bei ihnen die anomale Doppelbrechung isomorpher Beimischung zuzuschreiben. In erster Linie ist hier der Granat in seinen verschiedenen Varietäten zu nennen, der von C. Klein einem eingehenden Studium unterzogen worden ist. Die natürlichen Kristallflächen, welche am Granat vorzugsweise auftreten und die anomale Doppelbrechung bestimmen, sind die Flächen des Oktaeders (111), Rhombendodekaeders (110) und Ikositetraeders (211); die Anwachspyramiden der ersteren sind optisch einachsig, die der letzteren beiden zweiachsig.

Zur Erklärung der durch isomorphe Mischung bedingten anomalen Doppelbrechung nimmt Brauns an, daß durch die

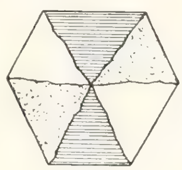


Fig. 6.

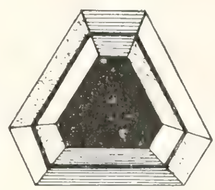


Fig. 7.

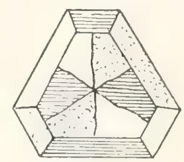


Fig. 8.

Zwischeneinanderlagerung der den isomorphen Verbindungen angehörigen Moleküle im Mischkristall Spannungen entstehen, deren Orientierung von den Begrenzungsflächen des wachsenden Kristalls abhängt, und welche die anomale Doppelbrechung hervorrufen. Für diese Erklärung macht Brauns besonders auch die künstliche Nachahmung der optischen Erscheinungen anomaler Mischkristalle durch Gelatinepräparate geltend. Solche Präparate wurden von F. Klocke, C. Klein und A. Ben-Saude hergestellt, indem sie Gelatine in Hohlformen gossen und darin eintrocknen ließen; daraus geschnittene Platten zeigten dann analoge Felderteilung, wie die regulären Mischkristalle. Indessen zeigt gerade diese Nachahmung, daß es sich kaum um wirkliche Spannungen handeln kann; denn solche müßten beim Zerschneiden verschwinden bezw. sich verändern, dasselbe müßte also von der Doppelbrechung gelten, was nicht der Fall ist. In der Tat handelt es sich bei der eingetrockneten Gelatine vielmehr um bleibende Deformationen, und etwas diesen Analoges, oder allgemeiner eine Strukturstörung, mag bei den Mischkristallen vorliegen. Die Existenz wirklicher Spannungen in den anomalen Kristallen ist auch mechanisch unvereinbar mit den scharfen Grenzen zwischen den Anwachspyramiden von verschiedenem optischen Verhalten; ferner geht aus den piëzooptischen Messungen von Pockels am Ammoniakalaun hervor, daß zur Erzeugung der natürlichen anomalen Doppelbrechung desselben einseitige Drucke

oder Spannungen von einer Größe (über $5^1/_2$ kg pro mm²), die der Kristall nicht aushalten würde, erforderlich wären.

Auf eine ganz andere Erklärungsmöglichkeit der anomalen Doppelbrechung regulärer Mischkristalle, welche schon von Biot als Hypothese der lamellaren Doppelbrechung ausgesprochen, aber nicht bewiesen war, hat neuerdings O. Wiener hingewiesen. F. Braun und O. Wiener haben nämlich, ersterer experimentell für elektrische Wellen, letzterer auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie, gezeigt, daß ein Medium, das aus abwechselnden Schichten zweier verschiedener isotroper Substanzen aufgebaut ist, sich gegen elektromagnetische Wellen, deren Wellenlänge groß ist gegen die Schichtdicke, wie ein einachsig-doppelbrechendes, homogenes Medium verhalten muß. Die Stärke der Doppelbrechung würde von der Differenz Δn der Brechungsindizes der Schichten abhängen gemäß der Gleichung $n_e - n_o = -\frac{2(\Delta n)^2}{n}\delta_1\delta_2$, wo δ_1, δ_2 die Schichtdicken sind ($\delta_1+\delta_2=1$ gesetzt); der Charakter der Doppelbrechung würde aber immer negativ sein. Hiernach wäre nun z. B. das optische Verhalten oktaedrischer Mischkristalle von Kali- und Ammoniakalaun sehr gut erklärbar, wenn man annimmt, daß diese nicht durch molekulare Mischung, sondern durch Ueberwachsung abwechselnder, sehr dünner Schichten der beiden Komponenten gebildet sind; denn bei diesen Mischkristallen sind ja die einzelnen Anwachspyramiden der Oktaederflächen in der Tat negativ einachsig mit der optischen Achse senkrecht zur Oktaederfläche. Allein schon die positive Doppelbrechung anderer oktaedrischer Alaunmischkristalle läßt sich durch diese Theorie nicht erklären, ebensowenig das optisch zweiachsige Verhalten der zu anderen Kristallflächen gehörigen Anwachspyramiden regulärer Mischkristalle.

Zahlreiche Kristalle des hexagonalen, rhomboedrischen und quadratischen Systems zeigen Anomalien, die nach Brauns ebenfalls isomorpher Beimischung zuzuschreiben sind, da sie denselben Charakter, nämlich Abhängigkeit von den Begrenzungsflächen, aufweisen, wie die zuvor besprochenen Anomalien regulärer Mischkristalle; es zeigt sich dieses Verhalten am deutlichsten in Platten parallel zur Basis, welche in optisch zweiachsige Felder geteilt erscheinen, die den Anwachspyramiden der seitlichen Begrenzungsflächen (z. B. Prismenflächen) entsprechen, und in denen die Lage der Achsenebene durch die Symmetrie dieser Flächen bestimmt ist. Von künstlichen Kristallen, welche dieses Verhalten zeigen, sind die Mischkristalle von Blei-, Calcium- und Strontium-Hyposulfat am genauesten untersucht. Von natürlichen Kristallen, die wahrscheinlich hierher gehören, sind als die bekanntesten zu nennen: Korund, Turmalin, Vesuvian, Apophyllit. — Auch an rhombischen Kristallen kommen optische Anomalien vor — in Schnitten erkenntlich durch Felderteilung mit verschiedenen Auslöschungsrichtungen der einzelnen Felder —, die nach Brauns isomorpher Beimischung zuzuschreiben sind. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Topas.

3c) Optische Anomalien durch Wasserverlust. Die quadratischen Kristalle des mit 6 Mol. H_2O kristallisierten Strychninsulfats sind normalerweise optisch einachsig (mit Drehungsvermögen), werden aber durch Wasserverlust beim Liegen im Exsikkator oder bei Erwärmung rissig und optisch zweiachsig, bisweilen mit Felderteilung; diese anomale Doppelbrechung verschwindet von selbst wieder beim Liegen der Kristalle an der Luft. Bei länger fortgesetzter Erwärmung gehen die Kristalle in die monoklin kristallisierende Verbindung mit 5 Mol. H_2O über. Aehnlich verhält sich das Mineral Heulandit, dessen monokline Kristalle durch Erwärmen das optische Verhalten des rhombischen Systems annehmen.

Auf Wasserverlust hat man auch die Anomalien anderer Zeolithe zurückgeführt, so von Faujasit, Chabasit, Analcim, die regelmäßige Felderteilung zeigen. Es kann zweifelhaft scheinen, ob hier eine Analogie zu der anomalen Doppelbrechung eingetrockneter Gelatinepräparate vorliegt, oder ob der Wasserverlust, wie in den zuvor erwähnten beiden Beispielen, den Uebergang in ein niedriger symmetrisches Kristallsystem zur Folge hat.

3d) Scheinbare Anomalien infolge von Paramorphose. Die zuletzt erwähnten Fälle des Auftretens optischer Anomalie durch Wasserverlust bilden schon den Uebergang zu solchen Fällen, wo der Widerspruch zwischen optischem Verhalten und geometrischer Form daher rührt, daß die Kristallsubstanz ohne Aenderung der Zusammensetzung und unter Aufrechterhaltung der äußeren Form in eine andere Modifikation von niederer Symmetrie übergegangen ist, wo also die vorliegenden Kristalle eine Paramorphose nach einer dimorphen Modifikation darstellen.

Das bekannteste Beispiel für diese Art von scheinbaren optischen Anomalien ist der Boracit, dessen Kristalle sehr regelmäßig ausgebildete Formen des regulären Systems (bezw. seiner tetraedrischen Hemiedrie) aufweisen, aber sich optisch aus doppelbrechenden, und zwar optisch zweiachsigen Individuen zusammengesetzt erweisen, derart, daß Schnitte aus den Kristallen ähnliche Felderteilung zeigen, wie die durch isomorphe Mischung anomalen regulären Kristalle. Ein wichtiger Unterschied gegen die letzteren besteht aber darin, daß beim Boracit die Felderteilung meist mehr oder weniger unregelmäßige Grenzlinien zeigt und nicht von den zufällig ausgebildeten Kristallflächen abhängt. Die rhombischen Teilindividuen, die einen Boracitkristall aufbauen, sind aber immer so orientiert, daß in jedem die eine optische Mittellinie senkrecht zu je einer

Fläche des Rhombendodekaeders und die Achsenebene parallel zu deren langer Diagonale liegt, — einerlei, ob diese Fläche ausgebildet ist oder nicht; der Winkel der optischen Achsen beträgt 90°, so daß die optischen Achsen senkrecht zu den Würfelflächen sind (allerdings nur annähernd, da der Achsenwinkel nicht gleichzeitig für alle Farben und nicht bei jeder Temperatur 90° sein kann). Wie Mallard zuerst fand, wird nun der Boracit bei Erwärmung über 265° C isotrop, und diese Umwandlung ist vollkommen umkehrbar, d. h. geht beim Abkühlen, wenn wieder 265° erreicht sind, zurück. Es handelt sich also zweifellos um eine dimorphe Umwandlung: oberhalb 265° ist die Boracitsubstanz wirklich regulär, unterhalb wahrscheinlich rhombisch; die mit der Umwandlung verbundenen Dilatationen sind aber so gering, daß die Form des Kristalls dabei erhalten bleibt. Man muß also annehmen, daß der Boracit sich unter Bedingungen gebildet hat, unter denen die reguläre Modifikation stabil war, und daß er nachher sich in die rhombische Modifikation umgewandelt hat, aber derart, daß danach der ursprüngliche reguläre Kristall aus einer Anzahl (im allgemeinen 12) Teilindividuen besteht, die gegen die reguläre Form die oben angegebene gesetzmäßige Orientierung besitzen (gesetzmäßige Orientierung der neuen Form gegen die alte hat man auch sonst nicht selten bei polymorphen Umwandlungen beobachtet).

Aehnliche, jedoch etwas kompliziertere Verhältnisse, wie beim Boracit, liegen beim Leucit vor. Dieser findet sich in Kristallen, die regulären Ikositetraedern gleichen, aber in den Winkeln teilweise Abweichungen von denen der regulären Form zeigen, und die optisch sich aus zweiachsigen Zwillingslamellen aufgebaut erweisen, wobei oft noch das ganze Ikositetraëder aus drei, sich durchdringenden, verzwillingten (rhombischen) Individuen zusammengesetzt ist, so daß in Durchschnitten auch Felderteilung auftritt.

Der Leucit wird durch Erhitzen ebenfalls isotrop, doch tritt die Umwandlung erst bei etwa 500° ein. Da nun der Leucit in vulkanischen Gesteinen vorkommt, so ist er bei seiner Bildung jedenfalls in der regulären Modifikation kristallisiert und bei der Erkaltung in die doppelbrechende umgewandelt. Diese Umwandlung war aber von so beträchtlichen Volum- und Winkeländerungen begleitet, daß dabei Spannungen entstanden, die zur Bildung der Zwillingslamellen und damit zugleich zu einer mehr oder weniger großen Verzerrung der äußeren Form führten.

Andere Kristalle, deren optische Anomalie auf die Umwandlung in eine dimorphe, niedriger symmetrische Modifikation zurückgeführt werden kann, sind nach Brauns: Tridymit, Christobalit, Kataplëit.

3e) Scheinbare Anomalien durch mimetische Zwillingsbildung. Ganz ähnliche Erscheinungen, wie die Kristalle der eben besprochenen Gruppe, können auch solche Kristalle darbieten, welche durch Zusammensetzung aus niedriger symmetrischen Individuen eine höher symmetrische Form nachahmen (pseudosymmetrische oder mimetische Gruppierungen), aber nicht erst durch polymorphe Umwandlung in diesen Zustand übergegangen sind, sondern sich gleich so gebildet haben; die niedriger symmetrischen Teilindividuen sind dann nach den Gesetzen der Zwillingsbildung miteinander verwachsen.

In solchen Fällen, wo die Zwillingsindividuen deutlich getrennt sind und ihrer niederen Symmetrie entsprechende, konstante optische Eigenschaften aufweisen, wie es beispielsweise bei den hexagonale äußere Form vortäuschenden Drillingskristallen von Aragonit der Fall ist, wird man von vornherein nicht von optischen Anomalien reden können. Aber es kommen auch Fälle vor, wo die mimetischen Kristalle aus vielen Zwillingslamellen derart aufgebaut sind, daß man an ihnen das optische Verhalten der einzelnen Lamellen nicht gut konstatieren kann. Das ganze Aggregat weist dann schwankende optische Eigenschaften auf, die sich denjenigen nähern können, welche der höheren Symmetrie der mimetischen äußeren Form entsprechen würden; und man kann dann meinen, dem Kristall komme wirklich diese höhere Symmetrie zu, und sein optisches Verhalten sei sekundär gestört, d. h. er sei optisch anomal. Beispiele für solche, aus verschieden orientierten Lamellen niederer Symmetrie aufgebaute Kristalle bieten Ferrocyankalium (dessen scheinbar tetragonale Kristalle, ähnlich einer Reuschschen Glimmersäule, aus rechtwinklig gekreuzten monoklinen Lamellen zusammengesetzt sind), ferner Prehnit und Pennin; letzterer bildet scheinbar rhomboedrische Kristalle, die aber zum Teil zweiachsig sind.

Diese Fälle polysynthetisch zusammengesetzter, mimetischer Kristalle sind deshalb von Interesse, weil Mallard und seine Schüler die bei ihnen zutreffende Erklärung auf alle optisch anomalen Kristalle ausdehnen wollten. Mallard nahm an, daß alle Kristalle, bei denen optische Anomalien vorkommen, ein hinsichtlich seiner Symmetrie der höheren Symmetrie der äußeren Kristallform nicht wirklich entsprechendes, aber sehr nahe kommendes Raumgitter besitzen, und daß die Kristalle durch polysynthetische Verwachsung von Lamellen jenes niedrig symmetrischen Raumgitters entstehen; die optisch normalen, im regulären System z. B. also isotropen Kristalle der betreffenden Substanz sollen durch besonders innige und gleichmäßige Durchkreuzung solcher, wegen ihrer Feinheit nicht einzeln wahrnehmbaren Lamellen zustande kommen. Auch den Uebergang in eine höher symmetrische dimorphe Modifikation, wie beim Boracit, führte er auf die Entstehung solcher feinster Lamellen zurück. Es ist wohl heute kein Zweifel, daß Mallard in der Verallgemeinerung seiner Hypothese zu weit ging. Eine eingehende Kritik derselben findet man in dem zitierten Werke von Brauns.

Literatur. ***G. de Metz,*** *La double réfraction accidentelle dans les liquides. „Scientia"* **26.** *Paris 1906. 99 S.* — ***F. Neumann,*** *Die Gesetze der Doppelbrechung des Lichts in komprimierten oder ungleichförmig erwärmten unkristallinischen Körpern. Abhandl. Akad. d. Wiss. Berlin 1841. Ges. Werke Bd.* 3, *S. 1 bis 256.* — ***F. Pockels,*** *Ueber die Aenderung des optischen Verhaltens verschiedener Gläser durch elastische Deforma-*

tionen. Ann. d. Phys. (4) **7**, *S. 745;* **9**, *S. 220;* **11**, *S. 651. 1902 und 1903.* — **Derselbe**, *Ueber den Einfluß elastischer Deformationen, speziell einseitigen Druckes, auf das optische Verhalten kristallinischer Körper. Wied. Ann.* **37**, *S. 144, 269, 372, 1889;* **39**, *S. 440, 1890.* — **R. Brauns**, *Die optischen Anomalien der Kristalle. 370 S. Preisschrift der Jablonowskischen Gesellschaft. Leipzig 1891.* — **E. Mallard**, *Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallisées. . . Annales des mines 1876. S. 60 bis 196.*

F. Pockels.

Doppler
Christian.

Geboren am 29. November 1803 in Salzburg, gestorben am 17. März 1853 in Venedig. Er studierte 1822 bis 1825 in Wien und Salzburg, wurde 1835 Professor der Mathematik in Prag, später an der Berg- und Forstakademie in Schemnitz, 1851 Professor und Direktor des physikalischen Instituts in Wien. Er veröffentlichte 1842 die Beobachtung, daß bei relativer Bewegung einer Schall- oder Lichtquelle vom oder zum Beobachter die Anzahl der wahrnehmbaren Schwingungen kleiner oder größer wird, bekannt als Doppler-Effekt.

E. Drude.

Dove
Heinrich Wilhelm.

Geboren am 6. Oktober 1803 in Liegnitz, gestorben am 4. April 1879 in Berlin. Er habilitierte sich 1826 in Königsberg, wurde 1829 außerordentlicher und 1845 ordentlicher Professor in Berlin, 1846 Leiter des meteorologischen Instituts für Preußen. Dove ist der Begründer der wissenschaftlichen Meteorologie; 1835 veröffentlichte er sein Drehungsgesetz der Winde. Auch auf dem Gebiet der Optik und Elektrizitätslehre hat Dove gearbeitet. 1838 konstruierte er einen Disjunktor zur Erzeugung von Induktionsströmen.

E. Drude.

Doyère
Louis.

Geboren 1811 in St. Jean des Essartiers Calvados, gestorben 1863 auf einer Expedition nach Corsica. Er war Professor am Institut national agronomique und an der École centrale des arts et manufactures in Paris. Sein Hauptverdienst liegt auf dem Gebiete der angewandten Zoologie, namentlich ist die Insektenbiologie durch eine Reihe von Arbeiten von ihm gefördert worden. Auch eine Reihe mehr physiologischer Arbeiten hat er geliefert. Ein vollständiges Verzeichnis seiner Schriften findet sich in H. A. Hagen, Bibliotheca Entomologica, 1862, und im Catalogue of Scientific papers of the Royal Sc. London.

Literatur. *Biographie générale t.* **14**, *p. 712, 1845. — Dictionnaire des contemporains de Vapereau. Edit de 1865, p. 545. — Dictionnaire encyclopédique Larousse t.* **6**, *p. 1172.*

W. Harms.

Draper
John William.

Geboren am 5. Mai 1811 in St. Helens bei Liverpool, gestorben am 4. Januar 1882 in Hastings bei New York. Er studierte in London, wanderte dann mit einem Teil seiner Familie nach den Vereinigten Staaten aus, setzte seine Studien 1833 in Philadelphia fort, wurde 1836 Professor der Chemie in Virginia, 1839 in New York; 1874 wurde er zum Präsidenten der medizinischen und naturwissenschaftlichen Abteilung der dortigen Universität ernannt. Für seine vortrefflich eingerichtete Privatsternwarte konstruierte er selbst größere Reflektoren. 1842 lieferte er mit E. Becquerel die erste brauchbare Photographie des Sonnenspektrums, 1843 mit demselben ein Photogramm der ultraroten Strahlen. 1847 stellte er das in der Neuzeit als unrichtig erkannte Gesetz des gleichförmigen Glühens aller Körper bei gleicher Temperatur auf.

Literatur. *Nachruf von* **F. Barker** *in den Biographical Memoirs of the National Academy of Science, Bd. 2 und 3. Washington 1886—1888.*

E. Drude.

Drehbewegung.

einem rotierenden Bezugskörper. Abplattung der Erde. 24. Allgemeine Relativbewegung bei gleichförmig rotierenden Bezugskörpern. 25. Bewegungserscheinungen auf der Erde, die durch die Erddrehung hervorgerufen werden.

A. Kinematik.

1. Drehung eines Körpers um eine feste Achse; Winkelgeschwindigkeit, Winkelbeschleunigung. Wenn in einem starren Körper eine aus substantiellen Punkten bestehende Gerade im Raum fest bleibt, so können sich die übrigen Punkte des Körpers nur mehr auf Kreisen bewegen, deren Ebenen auf der festen Geraden (der Achse) senkrecht stehen und deren Mittelpunkte auf der Achse liegen. So dreht sich etwa ein Rad um seine Achse; alle Punkte des Umfanges und der Speichen beschreiben konzentrische Kreise. Eine bestimmte Lage des Rades während einer solchen Drehbewegung um eine feste Achse läßt sich durch Angabe des Winkels festlegen, den eine Speiche des Rades mit ihrer ursprünglichen Lage im Raume (als die eine beliebige senkrecht zur Achse stehende Gerade gewählt werden kann) einschließt. Analog ließe sich bei jedem Körper, der sich um eine feste Achse dreht, eine „Speiche" denken, durch deren Winkel mit einer im Raum fest gedachten Speiche sich die augenblickliche Lage des Körpers festlegen läßt. Ein starrer Körper, der sich nur um eine feste Achse drehen kann, hat also nur einen Freiheitsgrad wie ein Punkt, der sich nur längs einer Geraden bewegen kann. Zwischen diesen beiden Fällen bestehen auch tatsächlich, wie wir sehen werden, zahlreiche Analogien.

Die Lage des Körpers zu einer Zeit wird also durch Angabe eines Winkels festgelegt. Einen Winkel kann man bekanntlich auf zwei Arten messen. Erstens durch das eigentliche Winkelmaß in Graden, Minuten und Sekunden, und zweitens durch die Länge des Kreisbogens (im Kreise vom Radius 1), der den betreffenden Winkel zum Zentriwinkel hat. Wir wollen die Winkel stets auf die letztere Art (im Bogenmaß) messen. Ein Winkel von der Größe φ im Bogenmaß hat im Winkelmaß $\frac{\varphi}{2\pi} \times 360$ Grade.

Hat ein substantieller Punkt des Körpers den Abstand r von der Drehungsachse und dreht sich der Körper um den Winkel φ, so legt der betreffende Punkt den Weg

$$s = r\varphi \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$

zurück. Für $r = 1$ wird $s = \varphi$; d. h. die Punkte im Abstand 1, die also Kreise vom Radius 1 beschreiben, legen Wege zurück, die direkt den Drehungswinkel im Bogenmaß messen.

Ein Körper dreht sich gleichförmig, wenn jeder Punkt für sich betrachtet in gleichen Zeiten gleiche Wege zurücklegt. Da r, der Abstand eines Punktes von der Achse, sich im Laufe der Bewegung nicht ändert, ist das nur dadurch möglich, daß der Drehungswinkel φ in gleichen Zeiten um den gleichen Betrag wächst. Es möge φ pro Zeiteinheit um den Betrag ω wachsen, so ist, wenn zur Zeit $t = 0$, auch $\varphi = 0$ war, zu einer beliebigen Zeit t

$$\varphi = \omega t, \quad s = r\omega t \quad \ldots\ldots 2)$$

Man nennt ω die Winkelgeschwindigkeit der gleichförmigen Drehung. Sie ist offenbar für alle Punkte des Körpers die gleiche.

Wenn der Körper zur Zeit t_1 sich um den Winkel φ_1, zur Zeit t_2 um den Winkel φ_2 aus der ursprünglichen Lage gleichförmig gedreht hat, so ist wegen Gleichung 2) $\varphi_1 = \omega t_1$, $\varphi_2 = \omega t_2$ und

$$\omega = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 3)$$

d. h. die Winkelgeschwindigkeit ist gleich dem Winkel $\varphi_2 - \varphi_1$, um den sich der Körper während eines Zeitintervalls t_1, t_2 gedreht hat, dividiert durch dieses Zeitintervall. Diese Regel entspricht ganz der für die gleichförmige Bewegung des Massenpunktes längs einer Geraden (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 5).

Die Bewegung des einzelnen Massenpunktes des Körpers ist bei der gleichförmigen Drehung des Körpers eine Kreisbewegung mit konstantem Betrage der Geschwindigkeit (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 8). Diese Geschwindigkeit ist der pro Zeiteinheit zurückgelegte Weg. Betrachten wir das Zeitintervall t_1, t_2, so hat ein Punkt des Körpers, der den Abstand r von der Achse hat, nach Gleichung 1) zur Zeit t_1 den Weg $s_1 = r\varphi_1$, zur Zeit t_2, den Weg $s_2 = r\varphi_2$ zurückgelegt, im ganzen Zeitintervall also den Weg $s_2 - s_1$; nun ist nach der Definition der Geschwindigkeit v eines Massenpunktes in Verbindung mit Gleichung 3)

$$v = \frac{s_2 - s_1}{t_2 - t_1} = r\,\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1} = r\omega \quad \ldots 4)$$

Die Geschwindigkeit eines Punktes bei der gleichförmigen Drehung des Körpers ist also gleich der Winkelgeschwindigkeit dieser Drehung multipliziert mit seinem Abstande von der Achse. Je weiter entfernt die Punkte von der Achse liegen, desto rascher bewegen sie sich. Die Geschwindigkeit der am weitesten von der Achse entfernt gelegenen Teile des Körpers bezeichnet man als Umfangsgeschwindigkeit.

Wir wollen einige numerische Beispiele geben. Wir betrachten etwa ein sich drehendes Rad von 1 m Halbmesser, das in einer Minute 60 Umdrehungen macht und fragen nach seiner Winkel-

geschwindigkeit und Umfangsgeschwindigkeit. Das Rad dreht sich in einer Sekunde einmal ganz herum, d. h. um den Winkel 360° oder in Bogenmaß 2π. Die Winkelgeschwindigkeit, auf die Sekunde als Zeiteinheit bezogen, beträgt also gerade $2\pi = 6{,}28$.

Die Umfangsgeschwindigkeit beträgt dann, weil $r = 1$ m ist, 6,28 m pro sec; d. i. ungefähr die Geschwindigkeit eines Schnelläufers. Die Erde dreht sich im Laufe eines Tages um den Winkel 2π, also in einer Stunde um den Winkel $\frac{2\pi}{24} = \frac{\pi}{12}$ und in einer Sekunde um den Winkel $\frac{\pi}{12 \times 3600}$ d. i. ungefähr $\frac{1}{14{,}400}$, so gering ist also ihre Winkelgeschwindigkeit pro sec. Der Radius des Erdäquators beträgt aber rund 6,378000 m, deshalb ist ihre Umfangsgeschwindigkeit $\frac{6\,378\,000}{14\,400}$ = rund 450 m pro sec.

Wenn die Drehung nicht gleichförmig erfolgt, so wird die Winkelgeschwindigkeit für einen bestimmten Zeitpunkt analog definiert wie die Geschwindigkeit eines Massenpunktes bei ungleichförmiger Bewegung (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“ Abschnitt 6). Wir halten die durch Gleichung 3) gegebene Definition aufrecht; nur muß jetzt die Zeitstrecke t_1, t_2 sehr klein sein; der Grenzwert, dem sich der Quotient auf der rechten Seite der Gleichung nähert, wenn t_2 immer näher an t_1 rückt, gibt uns die Winkelgeschwindigkeit im Zeitpunkt t_1; man schreibt kurz:

$$\omega(t_1) = \lim_{t_2 \to t_1} \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1} \ldots\ldots\ldots 5)$$

oder näherungsweise, wobei die Gleichung um so genauer gilt, je kleiner $t_2 - t_1$ ist:

$$\omega(t_1) \sim \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1} \ldots\ldots\ldots\ldots 5a)$$

(das Zeichen $\sim$ bedeutet hier überall „näherungsweise gleich“).

Wenn die Drehung ungleichförmig ist, so ändert sich ω von Zeitpunkt zu Zeitpunkt. Wenn ω in gleichen Zeiten um Gleiches zunimmt, so nennen wir die Drehung eine gleichförmig beschleunigte und der Zuwachs von ω pro Zeiteinheit heißt die Winkelbeschleunigung. Bezeichnen wir diese mit β, so gilt für die gleichförmig beschleunigte Drehung:

$$\omega = \beta t \ldots\ldots\ldots 6)$$

und wenn ω_1 und ω_2 die Winkelgeschwindigkeiten zur Zeit t_1 bezw. t_2 sind:

$$\beta = \frac{\omega_2 - \omega_1}{t_2 - t_1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 7)$$

Die Formeln für die gleichförmig beschleunigte Drehung gehen übrigens aus denen für die gleichförmig beschleunigte Bewegung eines Punktes (vgl. den Artikel „Bewegungslehre, Abschnitt 6) hervor, indem man den Weg (s), die Geschwindigkeit (v), die Beschleunigung (w) durch den Drehungswinkel (φ), die Winkelgeschwindigkeit (ω), die Winkelbeschleunigung (β) ersetzt; es gilt daher für den in der Zeit t zurückgelegten Winkel:

$$\varphi = \frac{1}{2} \beta t^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 8)$$

Wenn die Drehung ungleichförmig beschleunigt ist, so nimmt ω nicht mehr in gleichen Zeiten um den gleichen Betrag zu, die Winkelbeschleunigung für den Zeitpunkt t_1 definieren wir dann wieder durch den Grenzwert, dem der Quotient in Gleichung 7) sich nähert, wenn der Zeitraum t_1, t_2 immer kleiner wird.

Wir schreiben kurz:

$$\beta(t_1) = \lim_{t_2 \to t_1} \frac{\omega_2 - \omega_1}{t_2 - t_1} \ldots\ldots\ldots 9)$$

Wir fragen nun noch nach der Beschleunigung, mit der die einzelnen substantiellen Punkte des sich drehenden Körpers sich bewegen. Bei der gleichförmigen Drehung mit der Winkelgeschwindigkeit ω führt ein substantieller Punkt, der den Abstand r von der Achse hat, eine gleichförmige Kreisbewegung längs eines Kreises vom Radius r mit der Geschwindigkeit $v = r\omega$ (siehe Gleichung 4)) aus. Der Geschwindigkeitsvektor hat die Richtung der Kreistangente. In diesem Falle fällt (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“, Abschnitt 8) der Beschleunigungsvektor in die Richtung des Kreisradius und zeigt zum Mittelpunkt. Sein Betrag w ist:

$$w = \frac{v^2}{r} = r\omega^2 \ldots\ldots\ldots 10)$$

Bei der „gleichförmigen“ Drehung ist also die Bewegung der einzelnen substantiellen Punkte eine „beschleunigte“ im Sinne der Bewegungslehre; da ω für den ganzen Körper denselben Wert hat, wächst die Beschleunigung (nicht zu verwechseln mit dem im gewöhnlichen Sprachgebrauch verwendeten Sinn von Beschleunigung), je größer er wird, d. h. je weiter der betreffende Punkt von der Achse entfernt ist.

Wenn die Drehung eine ungleichförmige ist, führt ein substantieller Punkt des Körpers eine Kreisbewegung mit veränderlicher Geschwindigkeit aus. Wir denken uns dann den Beschleunigungsvektor in zwei Komponenten zerlegt, eine tangentiale w_t, die in die Richtung der Kreistangente fällt und eine dazu normale w_n, welche die Richtung des Radius hat; die letztere, die auch Zentripetalbeschleunigung heißt, hat (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“, Abschnitt 8) denselben Wert wie bei gleichförmiger Kreisbewegung, also nach Gleichung 10)

$$w_n = r\omega^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 11)$$

Die tangentiale Komponente der Beschleunigung rührt von der Aenderung der Größe der Geschwindigkeit her. Seien v_1 und v_2 die Geschwindigkeiten des betreffenden substantiellen Punktes zur Zeit t_1 bezw. t_2, dann ist die Tangentialbeschleunigung die Aenderung des Betrages der Geschwindigkeit pro Zeiteinheit, also gegeben durch

$$w_t \sim \frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1} = r\,\frac{\omega_2 - \omega_1}{t_2 - t_1} \text{ (nach Gl. 4)}$$

Wenn wir noch den Grenzwert des Quotienten nehmen, der für sehr kurze Zeitstrecken sich ergibt, folgt wegen Gleichung 9)

$$w_t = r\beta \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 12)$$

d. h. die Tangentialbeschleunigung berechnet sich aus der Winkelbeschleunigung, wie die Geschwindigkeit v aus der Winkelgeschwindigkeit.

2. Drehungen eines Körpers um einen festen Punkt. Polodie und Herpolodie, Drehungsvektor. Wir nehmen nun an, ein substantieller Punkt unseres starren Körpers sei im Raum festgehalten; dann hat natürlich der Körper eine viel größere Bewegungsfreiheit als bei der Drehung um eine feste Achse; er kann sich z. B. um jede durch den festgehaltenen Punkt gehende Gerade als Achse drehen. Um die Lage eines derartigen Körpers festzulegen, denken wir uns ein im Raum festes rechtwinkeliges Koordinatensystem, das den festgehaltenen Punkt zum Ursprung O hat und dessen Achsen die x-,y-,z-Achse heißen mögen; um immer ein konkretes Bild vor Augen zu haben, wollen wir uns die z-Achse immer vertikal denken. Wir denken uns ferner ein im Körper angebrachtes substantielles Koordinatensystem (ein mit dem Körper starr verbundenes System), das ebenfalls den festgehaltenen Punkt O zum Ursprung habe; die Achsen mögen die ξ-, η-, ζ-Achse heißen. Wir werden uns bei den Anwendungen häufig den Körper als Rotationskörper denken; dann sei immer die ζ-Achse seine Symmetrieachse oder F i g u r e n a c h s e. Wenn wir für das folgende ein anschauliches Bild haben wollen, werden wir auch immer gut tun, diese Annahme zugrunde zu legen. Wenn der Körper irgendeine Lage annimmt, wobei nur der Ursprung der beiden Koordinatensysteme immer zusammenfallen muß, werden die $\xi\eta$-Ebene und die xy-Ebene sich längs einer Geraden schneiden, die wir die K n o t e n l i n i e für die betreffende Lage des Körpers nennen wollen. Diese Lage wird nun durch drei Winkel festgelegt:

1. den Winkel φ zwischen ξ-Achse und Knotenlinie
2. den Winkel ψ zwischen x-Achse und Knotenlinie
3. den Winkel ϑ zwischen z-Achse und ζ-Achse

} 13)

Falls nur der Winkel φ sich ändert, führt der Körper, da ja die Knotenlinie in der $\xi\eta$-Ebene liegt, eine Drehung um die ζ-Achse (Figurenachse) als feste Achse aus, wir nennen diesen Winkel daher Winkel der „Eigendrehung". Falls nur der Winkel ψ sich ändert, führt der Körper, da sowohl x-Achse als Knotenlinie senkrecht auf der z-Achse stehen, eine Drehung um diese als feste Achse aus; in unserer anschaulichen Vorstellung beschreibt also die Figurenachse einen Kegelmantel um die Vertikale; da eine solche Bewegung Präzession genannt wird, nennen wir diesen Winkel ψ den Präzessionswinkel; falls sich schließlich nur der Winkel ϑ ändert, so dreht sich der Körper um die Knotenlinie als feste Achse, im anschaulichen Bilde neigt sich die Figurenachse gegen die Vertikale und von ihr weg, was Pendelbewegung heißt und weshalb wir den Winkel ϑ den Pendelungswinkel nennen.

Jede Lage eines um einen festen Punkt drehbaren Körpers läßt sich also durch drei Zahlen festlegen; der Körper hat drei Grade der Bewegungsfreiheit wie ein im Raum frei beweglicher materieller Punkt. Die drei von uns definierten Winkel heißen die E u l e r schen Winkel. Nach dem Vorhergehenden ist sicher, daß man einen um einen festen Punkt drehbaren Körper durch drei nacheinander um verschiedene Achsen ausgeführte Drehungen in jede beliebige Lage bringen kann; wenn eine bestimmte Lage durch die zugehörigen E u l e r schen Winkel gegeben ist, braucht man den Körper nur nacheinander um die ζ-Achse, die z-Achse und die Knotenlinie um den durch die Winkelangaben festgesetzten Betrag zu drehen

Man kann aber noch mehr zeigen. Man kann nämlich durch eine einzige Drehung um eine feste Achse, wenn Achse und Betrag der Drehung nur geeignet gewählt sind, den Körper in jede beliebige Lage bringen. Ursprünglich falle das System ξ, η, ζ mit dem System x, y, z zusammen; die Endlage wollen wir dadurch festlegen, daß wir die Punkte A_1 und B_1 des Raumes angeben, an welchen sich nach der Bewegung die substantiellen Punkte des Körpers befinden, die sich anfangs auf der x- bezw. y-Achse in der Entfernung 1 vom Ursprung O, d. h. in den Punkten A(x=1, y=z=o) und B (x=o, y=1, z=o) befanden. Diese Punkte A_1 und B_1 müssen natürlich, damit sie überhaupt trotz der Starrheit des Körpers mögliche Endlagen von A und B sind, von O den Abstand 1 und voneinander den Abstand AB haben. Wenn das aber der Fall ist, so ist durch die Angabe von A_1 und B_1 die Lage des Körpers festgelegt; denn wir kennen, den festen Punkt O mit-

gerechnet, die Lage dreier Punkte (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“, Abschnitt 3). Wir legen dann die Symmetrieebenen zu den Strecken AA_1 und BB_1; diese Ebenen schneiden einander in einer durch O gehenden Geraden; führen wir um diese Gerade als feste Achse einer Drehung aus, durch die A in A_1 übergeführt wird, so geht zugleich B in B_1 über, die gewünschte Endlage wird also erreicht; dabei wird die ganze Kugel vom Radius 1 in sich verschoben.

Man kann also den Körper durch eine Drehung um eine geeignete durch O gehende Achse in jede beliebige Endlage bringen. Wenn nun der Körper vom Zeitpunkt t_0 bis zum Zeitpunkt t_n irgendwelche Lagen durchläuft, so läßt sich dasselbe Endresultat durch eine Drehung um eine feste Achse erreichen, ohne daß natürlich in den Zwischenzeiten die beliebige Bewegung mit der Drehung um die feste Achse übereinstimmt. Wenn wir uns aber in das Zeitintervall t_0, t_n Zeitpunkte t_1, $t_2 \ldots t_{n-1}$ eingeschaltet denken, so können wir durch eine Drehung um eine geeignete feste Achse $\mathfrak{A}_1$ erreichen, daß diese Drehung mit der vorgegebenen Bewegung zu den Zeiten t_0 und t_1 übereinstimmt. (d. h. dieselben Lagen des Körpers liefert); dann durch Drehung um eine zweite Achse $\mathfrak{A}_2$, daß diese Drehung in den Zeitpunkten t_1 und t_2 mit der vorgegebenen Bewegung übereinstimmt usw., schließlich durch Drehung um eine Achse $\mathfrak{A}_n$, daß zu den Zeiten t_{n-1} und t_n Uebereinstimmung besteht. Wir haben dann eine vorgegebene Bewegung im Zeitraume t_0 bis t_n und n hintereinander ausgeführte Drehungen um die festen Achsen $\mathfrak{A}_1$ $\mathfrak{A}_2 \ldots \mathfrak{A}_n$. Die ursprüngliche Bewegung und die Folge von Drehungen liefern in den Zeitpunkten t_0, $t_1 \ldots t_n$ übereinstimmende Lagen des Körpers. Da wir die Zeitpunkte t_0, t_1 usw. beliebig nahe aneinander wählen können, so läßt sich zu jeder Bewegung des Körpers eine Folge von Drehungen um feste Achsen angeben, die in beliebig vielen Zeitpunkten mit der ursprünglichen Bewegung übereinstimmt; oder mit anderen Worten: jede Bewegung eines Körpers, von dem ein Punkt O festgehalten ist, läßt sich mit beliebiger Genauigkeit als eine Folge hintereinander ausgeführter Drehungen um geeignet gewählte feste Achsen auffassen, die durch O hindurchgehn. Für einen genügend klein gewählten Zeitraum ist also jede solche Bewegung eine Drehung um eine feste Achse; im Laufe einer längeren Bewegung wechselt diese Achse aber fortwährend ihre Lage.

Man könnte die Bewegung eines Körpers dadurch beschreiben, daß man die Eulerschen Winkel als Funktionen der Zeit angibt. Anschaulicher wird die Beschreibung aber, wenn wir die eben besprochene Analyse jeder Bewegung verwenden und die Bewegung dadurch beschreiben, daß wir für jeden Zeitpunkt die Lage der augenblicklichen Drehungsachse (Instantanachse oder auch Momentanachse genannt) und die Winkelgeschwindigkeit der Drehung um diese angeben.

„Lage der Achse“ kann zweierlei bedeuten: erstens die Lage im Raume, d. h. die Winkel, die sie mit den festen Koordinatenachsen x, y, z einschließt und zweitens ihre Lage im Körper, d. h. die Winkel, die sie mit den im Körper festen Koordinatenachsen ξ, η, ζ einschließt. Zur Beschreibung der Bewegung muß offenbar beides bekannt sein.

Wenn wir uns die Lagen, welche die Momentanachse im Raum im Laufe der Bewegung nach und nach einnimmt, alle gezeichnet denken, so erhalten wir eine stetige Folge von geraden Linien, die alle durch den Punkt O gehen, die also eine Art Kegel bilden, den wir den Herpolodiekegel der Bewegung nennen.

Wenn wir uns die Lagen der Momentanachse im Körper, die nach und nach eingenommen werden, irgendwie markieren (z. B. durch hineingesteckte Stricknadeln), so bilden auch diese eine Art Kegel mit dem Scheitel in O, den wir den Polodiekegel nennen.

Polodie kommt von Pol und hodos = Weg und heißt soviel wie Weg des Drehpols, Herpolodie von herpo = kriechen und heißt soviel wie Weg, den der Drehpol entlang kriecht.

Der Polodiekegel ist im Körper fix und je eine seiner Geraden (Erzeugenden) muß zu einer bestimmten Zeit t mit einer bestimmten Erzeugenden des Herpolodiekegels, die eben die räumliche Lage der Momentanachse für den betreffenden Zeitraum gibt, zusammenfallen. Die ganze Bewegung besteht also darin, daß der Polodiekegel, mit dem der Körper starr verbunden ist, auf dem Herpolodiekegel abrollt. Dieses anschauliche Bild für jede Bewegung eines starren Körpers um einen festen Punkt stammt von Poinsot.

Wenn wir nun für einen bestimmten Zeitpunkt von O aus eine Strecke ziehen, welche die Richtung der Momentanachse und zur Länge die augenblickliche Winkelgeschwindigkeit der Drehung um diese Achse hat, in der außerdem durch einen Pfeil ein Richtungssinn ausgezeichnet ist, und zwar so, daß der Pfeil dorthin zeigt, woher gesehen die Drehung im Sinne des Uhrzeigers erfolgt, so nennt man den so bestimmten Vektor den Drehungsvektor für den

betreffenden Zeitpunkt. Denken wir uns für jeden Zeitpunkt der Bewegung den Drehungsvektor im Raum gezeichnet, so bilden die Endpunkte dieser Vektoren eine Kurve, die man Herpolodiekurve nennt; sie liegt offenbar auf dem Herpolodiekegel. Markieren wir uns hingegen für jeden Zeitpunkt den substantiellen Punkt des Körpers, mit dem der Endpunkt des Drehungsvektors eben zusammenfällt, so bilden alle diese Punkte eine starr mit dem Körper verbundene substantielle Kurve, die wir Polodiekurve nennen; sie liegt offenbar auf dem Polodiekegel.

Der Drehungsvektor für einen bestimmten Zeitpunkt sei etwa (Fig. 1) durch die Strecke

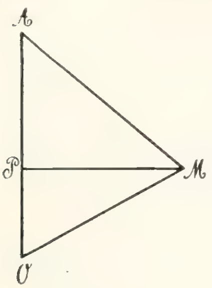


Fig. 1.

OA gegeben; M sei ein substantieller Punkt des Körpers; wir fragen: Wie groß ist die Geschwindigkeit des substantiellen Punktes in diesem Zeitpunkt? Wir bezeichnen mit ω den Betrag der Drehungsgeschwindigkeit; dann ist $\omega = \overline{OA}$; der Abstand des Punktes M von der Strecke OA sei MP; dann ist die Geschwindigkeit von M nach Gleichung 4) durch das Produkt $\overline{OA} . \overline{MP}$ gegeben; das ist aber gleichzeitig der doppelte Flächeninhalt des Dreiecks OAM. Die Richtung des Geschwindigkeitsvektors $\mathfrak{v}$ des Punktes M steht senkrecht auf der Ebene dieses Dreiecks.

Wenn also der Drehungsvektor (wir nennen ihn $\mathfrak{u}$) gegeben ist, so findet man den Geschwindigkeitsvektor jedes beliebigen Punktes M, indem man M mit den Endpunkten von $\mathfrak{u}$ verbindet. $\mathfrak{v}$ hat dann zur Länge den doppelten Flächeninhalt dieses Dreiecks, zur Richtung die Normale auf dessen Ebene. Der in einem sehr kleinen Zeitraum τ vom Punkt M zurückgelegte Weg ist gleich der Geschwindigkeit (d. h. dem Flächeninhalt des Dreiecks AOM) multipliziert mit dieser Zeit τ; diese Verschiebung von M kann also auch durch einen Vektor dargestellt werden, dessen Richtung mit $\mathfrak{v}$ übereinstimmt, dessen Länge aber τmal größer ist.

3. Zusammensetzung von Drehungen. Wir haben gesehen, daß jede Endlage aus jeder Anfangslage durch eine Drehung um eine feste Achse hervorgehen kann. Dreht sich also ein Körper erst um eine feste Achse $\mathfrak{A}_1$ um den Winkel φ_1, dann um eine Achse $\mathfrak{A}_2$ um den Winkel φ_2, so kann dasselbe Resultat auch durch eine einzige geeignet gewählte feste Achse $\mathfrak{A}$ um einen geeignet gewählten Winkel φ erzielt werden. Die neue Drehung heißt die aus den beiden ersten zusammengesetzte oder resultierende Drehung. Es ist leicht einzusehen, daß es im allgemeinen nicht gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge die Drehungen um die Achsen $\mathfrak{A}_1$ und $\mathfrak{A}_2$ stattfinden. Der Körper werde z. B. nacheinander um zwei zueinander parallele Achsen gedreht, u. zw

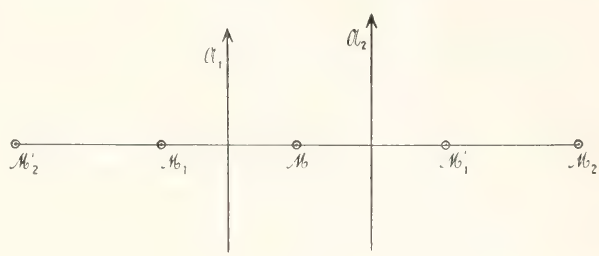


Fig. 2.

zuerst um die Achse $\mathfrak{A}_1$ um 180°, dann um die Achse $\mathfrak{A}_2$ ebenfalls um 180°. Wir betrachten etwa (Fig. 2) das Schicksal eines substantiellen Punktes M, der anfangs gerade in der Mitte zwischen den beiden Achsen (in M) sich befindet; nach der Drehung um $\mathfrak{A}_1$ wird er in M_1 und nach der darauf folgenden Drehung um $\mathfrak{A}_2$ sich in M_2 befinden. Führen wir aber zuerst die Drehung um $\mathfrak{A}_2$ und dann um $\mathfrak{A}_1$ aus, so kommt M zuerst nach M_1' und dann nach M_2', einer Endlage, die von M_2 ganz verschieden ist.

Die Formeln für die aus zwei beliebigen Drehungen zusammengesetzten Drehungen sind ziemlich verwickelt. Sie werden aber recht einfach und durchsichtig, wenn die Drehungen nur um sehr kleine Winkel erfolgen.

Wir betrachten zunächst die Zusammensetzungen von Drehungsgeschwindigkeiten um verschiedene Achsen. Wir hätten etwa zwei Drehungen durch ihre Drehungsvektoren $\mathfrak{u}_1$ und $\mathfrak{u}_2$ gegeben; jeder dieser Drehungsvektoren bestimmt Achse und Winkelgeschwindigkeit einer Drehung; durch jede dieser Drehungen wird jedem substantiellen Punkte des Körpers eine bestimmte Geschwindigkeit erteilt. Wir fragen: Welche Geschwindigkeit haben die substantiellen Punkte des Körpers, wenn die bei diesen beiden Drehungen entstehenden Geschwindigkeiten zusammengesetzt werden. Nach dem in der

„Bewegungslehre" (Abschnitt 10) Gesagten setzen sich für jeden substantiellen Punkt die Geschwindigkeitsvektoren nach der Parallelogrammregel zu einer resultierenden Geschwindigkeit zusammen. Daraus ergibt sich der wichtige Satz: Die resultierenden Geschwindigkeiten, die bei zwei Drehungen $\mathfrak{u}_1$ und $\mathfrak{u}_2$ sich ergeben, bedeuten für den Körper wieder eine Drehung um eine feste Achse, die durch einen Drehungsvektor gegeben ist, der durch Addition von $\mathfrak{u}_1$ und $\mathfrak{u}_2$ nach der Parallelogrammregel entsteht. Oder kurz: Die Resultierende zweier Drehungen ergibt sich aus den Einzeldrehungen, indem man die Parallelogrammregel auf die Drehungsvektoren anwendet.

Man beweist diesen Satz folgendermaßen: Wir haben zwei Vektoren $\mathfrak{u}_1$ und $\mathfrak{u}_2$ und den Summenvektor aus beiden $\mathfrak{u}$ gegeben. (Fig. 3.) Alle drei gehen von O aus und enden

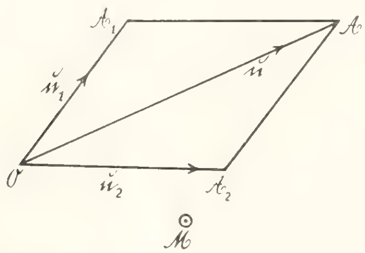


Fig. 3.

in A_1 bezw. A_2 und A; sie mögen Drehungsvektoren bedeuten. Wir beweisen nun: Irgendein substantieller Punkt M, der in der Ebene der Vektoren liegt, erhält durch die Drehung $\mathfrak{u}$ allein dieselbe Geschwindigkeit wie durch $\mathfrak{u}_1$ und $\mathfrak{u}_2$ zusammengenommen. Die Geschwindigkeiten des Punktes M bei den genannten Drehungen sind nach dem im Abschnitt 2 (am Ende) Gesagten durch die Flächeninhalte der Dreiecke OMA_1 bezw. OMA_2 und OMA gegeben. Nun gilt nach einem geometrischen Satze für diese Flächeninhalte:

$$OMA = OMA_1 + OMA_2$$

Dieser auch sonst verwendete (leicht durch planimetrische Ueberlegungen beweisbare) geometrische Satz lautet: Wenn ein Punkt M außerhalb eines Parallelogramms liegt, so hat das mit M als Scheitel über der Diagonale als Basis errichtete Dreieck denselben Flächeninhalt wie die mit M als Scheitel über den Seiten errichteten Dreiecke zusammengenommen.

Die Richtung der Geschwindigkeit ist bei allen drei Drehungen dieselbe, nämlich senkrecht zur Zeichenebene; daher addieren sich einfach die Beträge der Geschwindigkeiten und die Drehung $\mathfrak{u}$ ist tatsächlich die Zusammensetzung der Drehungen $\mathfrak{u}_1$ und $\mathfrak{u}_2$.

Was für Drehungsgeschwindigkeiten gilt, gilt nun auch für die Drehungswinkel, wenn sie sehr klein sind. Denn nach Gleichung 5a) ist der Drehungswinkel φ, der während der kleinen Zeit τ zurückgelegt wird, wenn ω die Winkelgeschwindigkeit ist:

$$\varphi = \omega\tau$$

Es multiplizieren sich also einfach alle Drehungsvektoren mit derselben Konstanten τ; die Parallelogrammregel bleibt erhalten. Wenn wir also die während der Zeit τ zurückgelegten Drehungswinkel samt der Achsenrichtung analog wie die Geschwindigkeiten durch Vektoren darstellen, so addieren sich zwei solche, wie man kurz sagt, „unendlich kleine" Drehungen wie die Vektoren, durch welche sie dargestellt sind; es kommt also bei der Zusammensetzung unendlich kleiner Drehungen nicht mehr auf die Reihenfolge der Einzeldrehungen an.

Wie man Drehungsgeschwindigkeiten zusammensetzt, kann man sie natürlich auch, genau wie Vektoren (z. B. Kräfte oder Verschiebungen) in Komponenten zerlegen. Die häufigste Zerlegung besteht darin, daß man den Drehungsvektor, der den momentanen Bewegungszustand des Körpers darstellt, in drei zueinander senkrechte Komponenten zerlegt, welche die Richtung der im Körper festen Koordinatenachsen haben. Es seien ω die momentane Winkelgeschwindigkeit, α, β, γ die Winkel, welche die momentane Drehungsachse mit der ξ-, η-, ζ-Achse einschließt, so sind die Komponenten des Drehungsvektors, die wir mit p, q, r bezeichnen:

$$p = \omega \cos \alpha, \quad q = \omega \cos \beta, \quad r = \omega \cos \gamma \ldots 15)$$

Wenn die Eulerschen Winkel als Funktionen der Zeit gegeben sind, so lassen sich aus diesen Bewegungsgleichungen die Komponenten des Drehungsvektors berechnen.

4. Spezielle Bewegungsformen. Präzession. Wir betrachten jetzt wieder der Anschaulichkeit halber den Körper als Rotationskörper, der die ζ-Achse zur Figurenachse hat; die z-Achse denken wir uns vertikal. Ein sehr einfacher Typus von Bewegungen bseteht darin, daß die ζ-Achse in irgendeiner vertikalen Ebene Schwingungen nach der Art eines Pendels ausführt. Hier ist unter den Eulerschen Winkeln nur der Pendelungswinkel veränderlich, und zwar ändert er sich im einfachsten Fall wie der Pendelungswinkel eines mathematischen Pendels. Es können auch komplizierte Pendelbewegungen auftreten, wenn die Figurenachse (ζ-Achse) nicht in einer festen Ebene schwingt, sondern während der Schwingung einen Kegelmantel beschreibt. Wir haben dann ein sogenanntes konisches Pendel vor

uns. Hier sind der Pendelungs- und Präzessionswinkel veränderlich.

Eine andere sehr wichtige Bewegungsform ist die sogenannte reguläre Präzession. Sie besteht darin, daß der Körper gleichförmig (d. h. mit konstanter Winkelgeschwindigkeit) um die Figurenachse rotiert, während diese Achse selbst gleichförmig einen Kegelmantel um die Vertikale (z-Achse) beschreibt. Diese Bewegung setzt sich offenbar in jedem Moment aus zwei Drehungen um zwei verschiedene Achsen zusammen. Erstens die Eigenrotation (ihre Winkelgeschwindigkeit sei etwa ω), um die ζ-Achse, und eine Rotation um die z-Achse; ihre Winkelgeschwindigkeit heiße etwa μ. Man nennt μ die Präzessionsgeschwindigkeit, ω die Eigenrotationsgeschwindigkeit. Den resultierenden Drehungsvektor für jeden Zeitpunkt erhält man, wenn man den Vektor der Eigenrotation (Richtung der ζ-Achse, Länge ω) und den Vektor derr Präzession (Richtung der z-Achse, Länge μ) nach der Parallelogrammregel zusammen setzt. Der resultierende Drehungsvektor beschreibt offenbar selbst einen Kreiskegel, den Herpolodiekegel um die z-Achse.

Wenn die Figurenachse nicht einen wirklichen Kreiskegel (für den der Pendelungswinkel konstant bleibt) beschreibt, sondern über die reguläre Präzession sich Pendelungen von kleiner Amplitude lagern, welche die Figurenachse nie weit von der Präzessionsbewegung entfernen, so heißt die so entstehende Bewegung pseudoreguläre Präzession, und die Pendelungen selbst heißen Nutationen. Man kann diese Bewegung durch den bloßen Augenschein oft schwer von der regulären Präzession unterscheiden.

5. Allgemeine Bewegung eines starren Körpers im Raum. Wenn kein Punkt des starren Körpers im Raum festgehalten wird, sondern volle Bewegungsfreiheit herrscht, so läßt sich eine bestimmte Lage des Körpers folgendermaßen festlegen: wir denken uns ein im Raum festes Koordinatensystem (x, y, z) und fassen ein für allemal einen bestimmten substantiellen Punkt des Körpers ins Auge und bestimmen zunächst die Koordinaten x, y, z dieses Punktes (er heißt etwa M). Wenn diese festgelegt sind, kann sich der Körper noch immer um M drehen; um die Lage weiter festzulegen, denken wir uns den Punkt M als Ursprung eines mit dem Körper fest verbundenen Koordinatensystems (ξ, η, ζ) und geben die Lage dieses Systems zu dem im Raum festen (x, y, z) durch die Eulerschen Winkel, wie im Abschnitt 2 beschrieben wurde, an.

Um ganz den Fall dieses Abschnittes 2 zu haben, denken wir uns durch M zu den im Raume festen Achsen Parallele gezogen; dann haben das feste und bewegliche System auch denselben Ursprung.

Zur Festlegung der Lage eines starren Körpers im Raum benötigen wir also sechs Größen: die drei Koordinaten x, y, z des Punktes M und die drei Eulerschen Winkel φ, ϑ, ψ. Wir haben also ein System von sechs Freiheitsgraden vor uns (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 12).

B. Dynamik.

6. Drehung um eine feste Achse. Drehmoment. Trägheitsmoment. Ein starrer Körper, den wir uns aus einer Reihe starr verbundener Massenpunkte mit den Massen m_1, m_2, m_3... bestehend vorstellen, möge sich unter der Einwirkung irgendwelcher Kräfte um eine feste Achse drehen. Die Kräfte, die wir uns durch die Vektoren R_1, R_2, R_3... nach Richtung und Größe gegeben denken, mögen an den Massenpunkten angreifen, und zwar R_1 an m_1 usw. Wir fragen: Wie wird sich der Körper unter dem Einfluß dieser Kräfte drehen? Wir beantworten die Frage mit Hilfe des d'Alembertschen Prinzips (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 23); gemäß diesem bewegt sich der Körper so, daß in jedem Zeitpunkt Gleichgewicht zwischen den äußeren Kräften und den durch die Bewegung geweckten Trägheitskräften besteht. Wir müssen daher zunächst die Trägheitskräfte berechnen. Die auf die Masse m_1 wirkende Trägheitskraft ist durch einen Vektor gegeben, dessen Betrag dem Produkt aus Masse und Beschleunigung gleich ist und dessen Richtung der Beschleunigung entgegengesetzt ist. Die Masse m_1 möge den Abstand r_1 von der Achse haben: die Winkelgeschwindigkeit des Körpers sei ω, die Winkelbeschleunigung β; wir denken uns dann den Beschleunigungsvektor der Masse m_1, die ja einen Kreis vom Radius r_1 beschreibt, in eine tangentiale und eine normale Komponente zerlegt. Ihre Werte sind aus Abschnitt 1, Gleichung 11) und 12) zu entnehmen. Die Komponenten der Trägheitskraft erhält man, indem man diese Beschleunigungen mit der Masse m_1 multipliziert und mit negativen Vorzeichen versieht. Bezeichnen wir die tangentiale Komponente der auf die Masse m_1 wirkenden Trägheitskraft mit P_{t1}, die Normalkomponente mit P_{n1}, so ist:

$$P_{t1} = -m_1 r_1 \beta \quad . \; . \; . \; . \; . \; 16)$$

$$P_{n1} = -m_1 r_1 \omega^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; 17)$$

Die negativen Vorzeichen bedeuten, daß die tangentiale Komponente der Winkelbeschleunigung entgegenwirkt, die Normalkomponente aber ein Streben der Masse von der Achse weg, eine Fliehkraft (Zentrifugalkraft) darstellt. Diese Trägheitskräfte sollen nun den äußeren Kräften das Gleichgewicht halten. In der Lehre vom Gleich-

gewicht (vgl. den Artikel „Gleichgewicht“) wird gezeigt, daß Kräfte, die an einem Körper angreifen, der sich nur um eine feste Achse drehen kann, einander dann das Gleichgewicht halten, wenn die Summe der Drehmomente aller Kräfte um diese Achse Null ist. Das Drehmoment oder statische Moment einer Kraft ist aber nichts anderes als das Produkt aus dem kürzesten Abstand der Wirkungslinie der Kraft von der Achse und ihrer zu diesem Abstand und zur Achse senkrechten Komponente. Dieser Abstand heißt der Arm der Kraft, ein vom Hebel entliehener Ausdruck, wie ja auch der ganze Lehrsatz nur eine Verallgemeinerung des Hebelgesetzes ist. Man versieht ein Drehmoment mit den positiven oder negativen Vorzeichen, je nachdem die Kraft den Körper im Sinne oder entgegen dem Sinne des Uhrzeigers zu drehen strebt, wobei natürlich vorher die Richtung festgesetzt werden muß, in der man auf die Drehung blickt.

Wir berechnen nun das Drehmoment der äußeren Kräfte. Wir zerlegen jede derselben zunächst in zwei Komponenten, eine parallel zur Achse, die zweite senkrecht zur Achse. Die letztere zerlegen wir weiter in eine Komponente in der Richtung des Normalabstandes r_k der Masse m_k von der Achse, die zweite senkrecht dazu. Man sieht leicht, daß nur diese senkrecht zur Achse und senkrecht zum Abstande der Masse von der Achse (also zum Radius der Drehung) stehenden Komponenten ein Drehmoment liefern. Wir wollen diese Kraftkomponenten, die offenbar in die Richtung der Tangente, also der augenblicklichen Geschwindigkeitsrichtung fallen, mit F_1, F_2 usw. bezeichnen. Die entsprechenden Kraftarme sind dann $r_1, r_2 \ldots$ und das Drehmoment M_k der k^{ten} Kraft:

$$M_k = r_k F_k \ldots\ldots\ldots\ldots 18)$$

Von den Trägheitskräften liefern offenbar nur die Tangentialkomponenten (16) ein Drehmoment; und zwar lautet das Drehmoment M_k der k^{ten} Trägheitskraft P_{tk}:

$$M_k = - m_k r_k^2 \beta \ldots\ldots\ldots\ldots 19)$$

Nach dem d'Alembertschen Prinzip muß die Bewegung so stattfinden, daß diese beiden Arten von Kräften einander das Gleichgewicht halten, also:

$$M_1 + M_2 + \ldots\ldots + M_1 + M_2 + \ldots = 0$$

oder nach Einsetzen der Werte 18) und 19)

$$(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + \ldots)\beta = r_1 F_1 + r_2 F_2 + \ldots 20)$$

Man nennt das Produkt aus dem Betrage m_k einer Masse und dem Quadrate ihres Abstandes r_k von der Achse ihr Trägheitsmoment für diese Achse und die Summe der Trägheitsmomente aller Massen

$$m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \ldots = \Sigma^k m_k r_k^2 = \Theta \ldots 21)$$

das Trägheitsmoment des Körpers für diese Achse. Wenn wir noch die Summe der Drehmomente aller äußeren Kräfte, das resultierende Drehmoment, mit M bezeichnen

$$\Sigma^k M_k = \Sigma^k r_k F_k = M \ldots\ldots\ldots 22)$$

so können wir die Bewegungsgleichung 20) des Körpers kurz schreiben:

$$\Theta\beta = M \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 23)$$

Und dies ist die Grundgleichung der ganzen Lehre von der Drehbewegung. Sie ist ganz analog gebaut wie die Newtonsche Grundgleichung für die Bewegung eines Massenpunktes (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“), nur steht bei der Drehbewegung anstatt Beschleunigung Winkelbeschleunigung, anstatt Kraft Drehmoment und anstatt Masse Trägheitsmoment. Dieses letzte ist also das Analogon zur Masse, also zum Trägheitswiderstande eines materiellen Punktes gegenüber einer Aenderung seiner Geschwindigkeit.

Wenn man in Gleichung 23) die Winkelbeschleunigung β nach Gleichung 9) durch die Winkelgeschwindigkeiten ω_0 und ω_1 zu den benachbarten Zeiten t_0 und t_1 ausdrückt, erhält man die Näherungsgleichung:

$$\omega_1 - \omega_0 \sim \frac{M(t_1 - t_0)}{\Theta} \ldots\ldots\ldots 24)$$

d. h. die Aenderung der Winkelgeschwindigkeit, die ein gegebenes Drehmoment erzeugt, ist um so kleiner, je größer das Trägheitsmoment des Körpers ist. Wenn wir z. B. einem Körper, der um eine Achse drehbar ist, eine sehr große Anfangsgeschwindigkeit erteilen, und ihn dann sich selbst überlassen, so wirkt keine andere äußere Kraft auf ihn als die Reibung im Achsenlager, eventuell noch die Luftreibung. Unter dem Einfluß des Drehmomentes dieser Reibungskräfte wird seine Winkelgeschwindigkeit allmählich abnehmen, aber je größer das Trägheitsmoment des Körpers ist, desto länger wird es dauern, bis seine Geschwindigkeit auf unmeßbar kleine Beträge herabsinkt. Will man also, daß die Anfangsgeschwindigkeit etwa eines rotierenden Maschinenteiles sich auch ohne äußere Kräfte (z. B. über den toten Punkt hinaus) erhält, so muß man sein Trägheitsmoment sehr groß machen, also die Massen sehr groß machen und weit entfernt von der Achse anbringen (damit auch r^2 groß wird). Von dieser geschwindigkeiterhaltenden Wirkung rührt auch der Name Trägheitsmoment.

Die Schwungräder bei Maschinen bilden eine Anwendung solcher großen Trägheitsmomente; sie wirken regulierend auf den Gang ein, weil sie sowohl einer stoßweisen Erhöhung als Herabsetzung der normalen Winkelgeschwindigkeit durch ihren Trägheitswiderstand entgegenarbeiten.

7. Pendelschwingungen eines starren Körpers. Wir nehmen nun an, der Körper

befinde sich im stabilen Gleichgewicht. Beispiele hierfür sind: Ein um eine horizontale Achse drehbarer schwerer Körper, dessen Schwerpunkt vertikal unterhalb der Achse liegt; eine Magnetnadel, die im magnetischen Meridian eingestellt ist, und anderes mehr. Die Gleichgewichtslage sei durch den Wert $\varphi = 0$ des Drehungswinkels gekennzeichnet. Bringen wir den Körper aus seiner Gleichgewichtslage, so werden die äußeren Kräfte ihn wieder zurücktreiben; falls die Gleichgewichtslage stabil ist, wird das Drehmoment dieser Kräfte bei kleinen Abweichungen aus der Ruhelage deren Abweichungswinkel φ, um den der Körper aus der Ruhelage gedreht ist, proportional sein; wenn wir den Proportionalitätsfaktor mit D bezeichnen, so ist das Drehmoment M gegeben durch:

$$M = -D\varphi \quad \ldots\ldots 25)$$

Man nennt D die Direktionskraft, weil durch sie das Bestreben der äußeren Kräfte bestimmt wird, die Gleichgewichtslage aufrecht zu erhalten. Die Bewegungsgleichung lautet dann wegen 23)

$$\Theta\beta = -D\varphi \quad \ldots\ldots 26)$$

Das negative Vorzeichen steht, weil die Direktionskraft der Winkelvergrößerung von φ entgegenwirkt. Wir wollen nun die Dauer einer Schwingung berechnen, die der Körper ausführt, wenn man ihn aus der stabilen Gleichgewichtslage bringt. Wir machen dabei von der Analogie zwischen der Bewegung eines materiellen Punktes und der Drehung eines starren Körpers Gebrauch. Wenn ein materieller Punkt um das Stück x aus seiner stabilen Gleichgewichtslage entfernt wird, so wirkt auf ihn eine der Entfernung proportionale Kraft

$$K = -ax \quad \ldots\ldots 27)$$

die ihn zurücktreibt, die Bewegungsgleichung lautet, wenn m die Masse, w die Beschleunigung bedeutet:

$$mw = -ax \quad \ldots\ldots 28)$$

Es wird nun gezeigt (vgl. den Artikel „Schwingende Bewegung"), daß die Dauer T einer Schwingung (Hin- und Hergang) gegeben ist durch:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{a}} \quad \ldots\ldots 29)$$

Nachdem nun die Formeln für Drehbewegungen aus denen für Bewegungen eines materiellen Punktes dadurch hervorgehen, daß man setzt: an Stelle von Masse Trägheitsmoment, an Stelle von Kraft Drehmoment, an Stelle von linearer Entfernung Winkelentfernung usw., so tritt in Gleichung 29) an Stelle von m hier Θ, an Stelle von $a = -\frac{K}{x}$ hier $-\frac{M}{\varphi} = D$, so daß für die Schwingungsdauer eines um seine Achse drehbaren Körpers, falls die Schwingungen kleine Amplituden haben und um die stabile Gleichgewichtslage erfolgen, die wichtige Formel folgt:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\Theta}{D}} \quad \ldots\ldots 30)$$

Um die Formel in speziellen Fällen anzuwenden, muß man Θ und die Direktionskraft D für diese Fälle berechnen. Wir wollen das letztere für einige wichtige Fälle tun.

Wenn auf den Körper nur die Schwerkraft wirkt, so können wir uns dieselbe ganz im Schwerpunkt vereinigt denken. Der Betrag der Schwerkraft ist durch das Gewicht G des Körpers gegeben; sie wirkt vertikal nach abwärts; um ihr Drehmoment für die horizontal gedachte Achse zu berechnen, müssen wir die Komponente der Schwere berechnen, die senkrecht zur Entfernung des Angriffspunktes (d. i. hier der Schwerpunkt s) von der Achse steht (Fig. 4.). Diese Komponente ist hier G sin φ, wenn φ die Abweichung des Schwerpunktes von der Vertikalen mißt. Wenn s die Entfernung des Schwerpunktes von der Achse bedeutet, so ist dieses s der Arm der Kraft, das Moment lautet also:

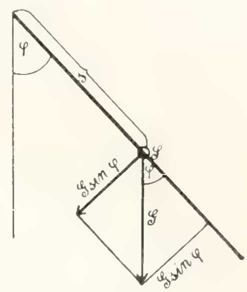


Fig. 4.

$$M = -sG \sin\varphi$$

oder für kleine Winkel:

$$M = -Gs\varphi \quad \ldots\ldots 31)$$

Die Direktionskraft ist daher nach Gleichung 25) gegeben durch

$$D = Gs \quad \ldots\ldots 32)$$

und die Schwingungsdauer nach 30) durch:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\Theta}{Gs}} \quad \ldots\ldots 33)$$

Das ist die Schwingungsdauer des sogenannten physischen Pendels:.

Analog läßt sich auch die Direktionskraft einer Magnetnadel berechnen; wenn H die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus bedeutet, μ das magnetische Moment des Magneten, so ist das Drehmoment, wenn φ der Ablenkungswinkel ist, gegeben durch:

$$M = -\mu H \sin\varphi$$

oder für kleines φ durch

$$M = -\mu H \varphi$$

Die Direktionskraft hat also den Wert:

$$D = \mu H \quad \ldots\ldots 34)$$

und die Schwingungsdauer, die zur Bestimmung von H verwendet wird:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\Theta}{\mu H}} \quad \ldots\ldots 35)$$

Wenn ein Körper an einem vertikalen Faden so aufgehängt ist, daß er sich im Gleichgewicht befindet und der Faden wird verdreht (tordiert), so sucht der Faden sich wieder in seinen natürlichen Zustand zu bringen, es treten Direktionskräfte auf und der Körper führt Schwingungen um seine Gleichgewichtslage aus (Torsionsschwingungen), wobei er sich um eine vertikale Achse dreht. Auch die Schwingungsdauer solcher Schwingungen ist durch Gleichung 30) gegeben, wobei aber D nur empirisch bestimmt werden kann.

8. Berechnung von Trägheitsmomenten. Wir haben gesehen, daß für alle Probleme der Drehbewegung der Betrag des Trägheitsmomentes des Körpers in bezug auf die Drehungsachse von der allergrößten Bedeutung ist.

Wenn die Massen des Körpers in einzelnen Punkten konzentriert gedacht sind, so berechnet man das Trägheitsmoment (Gleichung 21)) einfach dadurch, daß man jede Masse mit dem Quadrat ihres Abstandes von der Achse multipliziert und diese Produkte addiert. Dieses Trägheitsmoment ist also lediglich durch die Lage der Massen im Körper relativ zur Achse bestimmt und seine Berechnung ist eine rein mathematische Aufgabe.

Wenn die Massen kontinuierlich im ganzen Körper verteilt sind, so muß man ihn in kleine Stücke zerlegt denken und die Masse jedes Teilchens mit dem Quadrate seines Abstandes (der um so mehr einen bestimmten Wert hat, je kleiner das Teilchen ist) multiplizieren. Die Summe aus diesen Produkten bildet einen Näherungswert für das Trägheitsmoment, der um so genauer ist, je kleiner die Teilchen (Volumelemente) sind, in die der Körper zerlegt ist. Wenn die Masse des k^{ten} Volumelementes durch m_k, die Größe (das Volumen) dieses Elementes durch v_k bezeichnet wird, so ist

$$\varrho_k = \frac{m_k}{v_k} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 36)$$

die Massendichte. Das Trägheitsmoment ist nun, wenn r_k der Abstand des k^{ten} Teilchens von der Achse ist, nach Gleichung 21) näherungsweise gegeben durch:

$$\Theta \sim \Sigma^k m_k r_k^2 \sim \Sigma^k \varrho_k v_k r_k^2 \quad \ldots\ldots 37)$$

Der genaue Wert ist der Grenzwert dieses Ausdruckes für klein werdende Volumelemente v_k:

$$\Theta = \lim_{v_k \to 0} \Sigma^k \varrho_k v_k r_k^2 \quad \ldots\ldots 38)$$

In der Ausdrucksweise der Integralrechnung schreibt man diesen Grenzwert, wenn wir mit dv das Volumelement bezeichnen:

$$\Theta = \int \varrho r^2 dv \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 39)$$

Am einfachsten werden die Formeln, wenn die Massen homogen im Körper verteilt sind, wenn also die Dichten ϱ_k in allen Volumelementen gleich sind.

$$\varrho_1 = \varrho_2 = \ldots\ldots = \varrho$$

Dann wird aus Gleichung 38)

$$\Theta = \varrho \lim_{v_k \to 0} \Sigma^k r_k^2 v_k \quad \ldots\ldots 40)$$

Dann hängt das Trägheitsmoment bis auf den Faktor ϱ überhaupt nur mehr von der Gestalt des Körpers und der Lage der Achse im Körper ab. Bei homogenem Körper brauchen wir also bloß das Trägheitsmoment für die Dichte $\varrho = 1$

$$\Theta = \lim_{v_k \to 0} \Sigma^k r_k^2 v_k \quad \ldots\ldots 41)$$

zu berechnen, und erhalten es für jede andere Dichte durch Multiplikation mit ϱ. Wenn man von dem „Trägheitsmoment eines Würfels, einer Kugel, usw." spricht, so meint man immer das durch 41) gegebene. Die wirkliche Berechnung der Trägheitsmomente geschieht mit Hilfe der Integralrechnung, deren Aufgabe es ja ist, Grenzwerte, wie sie in Gleichung 38) und 41) vorkommen, auszuwerten. Wir geben deshalb nur die Resultate an, die man für einige besonders wichtige Körper erhält.

Eine Kugel vom Radius r und der Masse m hat in bezug auf eine durch den Mittelpunkt gehende Achse das Trägheitsmoment:

$$\Theta = \frac{2}{5} m r^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 42)$$

Für einen Zylinder von der Länge l und dem Radius r ist in bezug auf die geometrische Achse

$$\Theta = \frac{m r^2}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 43)$$

in bezug auf die zur geometrischen Achse senkrecht durch den Mittelpunkt gehende Achse ist aber

$$\Theta = m\left(\frac{l^2}{12} + \frac{r^2}{4}\right); \quad \ldots\ldots\ldots 44)$$

Für einen geraden Kreiskegel vom Basisradius r und der Höhe h ist in bezug auf die Figurenachse (geometrische Achse)

$$\Theta = \frac{3}{10} m r^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 45)$$

in bezug auf die durch den Schwerpunkt gehende zur Figurenachse senkrechte Achse:

$$\Theta = \frac{3}{80} m h^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 46)$$

Für ein rechtwinkeliges Parallelepiped mit den Kantenlängen a, b, c ist in bezug auf eine Achse, die durch den Mittelpunkt geht und mit den Kanten die Winkel α, bezw. β, γ einschließt:

$$\Theta = \frac{m}{12}\left[(b^2 + c^2)(\cos\alpha)^2 + (c^2 + a^2)(\cos\beta)^2 + (a^2 + b^2)(\cos\gamma)^2\right] \quad \ldots\ldots\ldots 47)$$

Ist speziell die Achse parallel der Kante c, so ist $\gamma = o$, $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ und

$$\Theta = \frac{m}{12}(a^2 + b^2) \dots\dots\dots\dots 48)$$

und für den Würfel (a=b)

$$\Theta = \frac{1}{6} ma^2 \dots\dots\dots\dots 49)$$

Oft sind die Körper nur scheibenartig oder fadenartig. Dann können wir die Massen als flächenhaft oder linienhaft verteilt ansehen und die Trägheitsmomente dieser Flächen und Linien berechnen. Wir zerlegen dann nicht in Volumelemente, sondern in Flächen- oder Linienelemente. Wir definieren die Dichte nicht durch Gleichung 36) als Raumdichte, sondern als Flächendichte σ_k oder Liniendichte λ_k durch:

$$\sigma_k = \frac{m_k}{f_k},\ \lambda_k = \frac{m_k}{s_k} \dots\dots\dots 50)$$

wobei m_k die Masse des Elementes, f_k und s_k seine Flächen- bezw. Längenausdehnung ist. Wir erhalten dann für das Trägheitsmoment der homogenen Fläche bezw. Linie analog Gleichung 41) die Gleichungen:

$$\Theta = \lim_{f_k \to o} \Sigma^k r_k^2 f_k$$

$$\text{und} \quad \Theta = \lim_{s_k \to o} \Sigma^k r_k^2 s_k \dots\dots\dots 51)$$

In der Sprache der Integralrechnung schreibt man dafür, wenn df und ds Flächen- bezw. Linienelemente bedeuten:

$$\Theta = \int r^2 df \text{ und } \Theta = \int r^2 ds \dots\dots\dots 52)$$

Wir geben wieder die Resultate einiger Berechnungen wieder:

Das Trägheitsmoment einer Parallelogrammfläche von den Seitenlängen a und b und der Masse m in bezug auf eine Achse, die durch den Mittelpunkt geht und auf der Ebene des Parallelogramms senkrecht steht, beträgt:

$$\Theta = \frac{m}{12}(a^2 + b^2) \dots\dots\dots\dots 53)$$

in bezug auf eine Achse, die durch den Mittelpunkt geht und zur Seite b parallel ist, beträgt, wenn α der Winkel zwischen den Parallelogrammseiten ist:

$$\Theta = \frac{1}{2} a^2 (\sin \alpha)^2 \dots\dots\dots\dots 54)$$

Für eine Dreiecksfläche mit den Seiten a, b, c in bezug auf eine Achse, die durch den Schwerpunkt geht und auf der Ebene des Dreiecks senkrecht steht, ist:

$$\Theta = \frac{m}{36}(a^2 + b^2 + c^2) \dots\dots\dots 55)$$

Für eine gerade Strecke von der Länge l, in bezug auf eine Achse, die mit ihr in derselben Ebene liegt, wobei die Gerade um den Winkel α gegen die Achse geneigt ist und ihr der Achse nächstgelegener Punkt den Achsenabstand c hat, ist:

$$\Theta = \frac{m}{3}(3c^2 + 3\,c\,l \sin \alpha + l^2 \sin^2 \alpha) \dots 56)$$

9. Experimentelle Bestimmung von Trägheitsmomenten. Nur bei einigen sehr regelmäßig gestalteten Körpern läßt sich das Trägheitsmoment berechnen. Bei anderen muß man es experimentell bestimmen. Man verwendet dabei die im Abschnitt 7 aufgestellten Schwingungsformeln. Wir haben zunächst einen Körper von unbekanntem Trägheitsmoment Θ, hängen ihn an einen Faden und lassen ihn (wie im Abschnitt 7 beschrieben) Torsionsschwingungen ausführen; die Schwingungsdauer τ derselben, die wir betrachten, ist nach Gleichung 30) gegeben durch

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{\Theta}{D}},$$

dabei sind Θ und D noch unbekannt; wir vermehren nun das Trägheitsmoment Θ um einen beträchtlichen, aber bekannten Betrag Θ_1, indem wir einen regelmäßig gestalteten Körper, dessen Trägheitsmoment wir berechnen können, mit dem ersten verbinden und mitschwingen lassen; die Schwingungen werden nun langsamer, wir beobachten die neue Schwingungsdauer τ', die durch

$$\tau' = 2\pi \sqrt{\frac{\Theta + \Theta_1}{D}}$$

gegeben ist; aus den beiden letzten Gleichungen folgt nun:

$$\Theta = \frac{\Theta_1 \tau^2}{\tau'^2 - \tau^2} \dots\dots\dots\dots 57)$$

Hier sind auf der rechten Seite alle Größen bekannt; denn τ' und τ werden beobachtet, und es kann das unbekannte Trägheitsmoment Θ berechnet werden.

10. Trägheitsmomente für verschiedene Achsen desselben Körpers. Wenn uns das Trägheitsmoment Θ_s eines Körpers in bezug auf irgendeine durch den Schwerpunkt gehende Achse gegeben ist, so läßt sich das Trägheitsmoment Θ_a um jede beliebige zur ersten parallelen Achse $\mathfrak{A}$ leicht berechnen. Es ist nämlich, wenn die neue Achse von der alten den Abstand a hat und wir mit M die Gesamtmasse des Körpers bezeichnen:

$$\Theta_a = \Theta_s + Ma^2 \dots\dots\dots\dots 58)$$

Unter allen untereinander parallelen Achsen hat der Körper das kleinste Trägheitsmoment, wenn a = 0 ist, d. h. wenn die Achse durch den Schwerpunkt geht.

Der Beweis für diese Beziehung wird folgendermaßen geführt: Wir denken uns den Körper aus den punktförmig konzentrierten

Massen m_1, m_2 . . . zusammengesetzt, ihre Abstände von der Schwerpunktsachse seien r_1, r_2 usw., dann ist:

$$\Theta_s = \Sigma^k m_k r_k^2$$

Wir betrachten eine auf der Achse senkrecht stehende durch m_k gehende Ebene (Fig. 5). Diese schneide die Schwerpunktsachse im Punkte B, die Achse $\mathfrak{A}$ im Punkte A, im Dreieck ABm_k sind uns die Seiten AB= a und $Bm_k = r_k$ bekannt, der Winkel bei A heiße β_k, die Entfernung der Masse m_k von der neuen Achse $\mathfrak{A}$ heiße d_k. Nun ist:

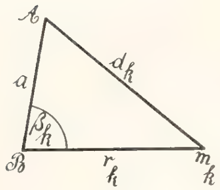


Fig. 5.

$$\Theta_a = \Sigma^k m_k d_k^2$$

Nach dem Cosinussatz der ebenen Trigonometrie ist aber in dem betrachteten Dreieck.

$$d_k^2 = a^2 + r_k^2 - 2ar_k \cos\beta_k$$

folglich

$$\Theta_a = a^2\Sigma^k m_k + \Sigma^k m_k r_k^2 - 2a\Sigma m_k r_k \cos\beta_k$$

Denken wir uns den Schwerpunkt als Koordinatenursprung, die Schwerpunktsachse als z-Achse, die Richtung AB als x-Achse, so ist, wenn wir mit x_k, y_k, z_k die Koordinaten der Masse m_k bezeichnen, $x_k = r_k \cos\beta_k$ und wir können die Gleichung schreiben:

$$\Theta_a = a^2 M + \Theta_s - 2a\Sigma m_k x_k \quad \ldots\ldots 59)$$

$\Sigma m_k x^k$ ist aber (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“ Abschnitt 11) die x-Koordinate des Schwerpunktes, also hier gleich Null, weil der Schwerpunkt Koordinatenursprung ist.

Während wir hier die Veränderung des Trägheitsmomentes eines Körpers betrachteten, die durch Parallelverschiebung der Achse entsteht, wollen wir jetzt fragen, wie sich Θ ändert, wenn die Achse immer durch einen und denselben Punkt O hindurch geht und ihre Richtung ändert. Wir denken uns die Richtung der Achse durch die Winkel gegeben, welche sie mit den drei von O ausgehenden im Körper fixen Achsen einschließt; die Cosinusse dieser Winkel seien α, β, γ; die Masse m_k habe die Koordinaten x_k, y_k, z_k, ihr Abstand von der Achse sei d_k: dann ist das Trägheitsmoment Θ in bezug auf die genannte Achse:

$$\Theta = \Sigma^k m_k d_k^2 \quad \ldots\ldots 60)$$

Wir haben nun die d_k^2 durch Größen, welche die Lage der Achse bestimmen, (α, β, γ) und die Größen m_k, x_k, y_k, z_k, welche die Lagerung der Massen festlegen, auszudrücken. Wir legen zu diesem Zweck durch m_k eine zur Achse normale Ebene, welche die Achse in einem Punkt A trifft und betrachten das rechtwinkelige Dreieck OAm_k.

Es ist nach dem pythagoräischen Lehrsatz:

$$d_k^2 = Om_k^2 - OA^2 \quad \ldots\ldots 61)$$

Nun ist offenbar:

$$Om_k^2 = x_k^2 + y_k^2 + z_k^2 \quad \text{und}$$

$$OA = x_k\alpha + y_k\beta + z_k\gamma.$$

Wenn wir dies in 61) und weiter in 60) einsetzen, erhalten wir:

$$\Theta = \Sigma^k m_k[(x_k^2 + y_k^2 + z_k^2) - (x_k\alpha + y_k\beta + z_k\gamma)^2] \quad \ldots\ldots 62)$$

Die a, β, γ Richtungskosinusse einer Geraden sind, gilt nach der analytischen Geometrie die Regel

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1.$$

Daher können wir statt 61) auch schreiben:

$$\Theta = \Sigma^k m_k[(x_k^2 + y_k^2 + z_k^2)(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) - (x_k\alpha + y_k\beta + z_k\gamma)^2] \quad \ldots\ldots 63)$$

Wenn wir hier ausmultiplizieren, ausquadrieren, und umordnen, erhalten wir für Θ eine Funktion der α, β, γ, die eine quadratische Form derselben (homogene Funktion zweiten Grades) darstellt. Sie lautet nach geeigneter Bezeichnung der Koeffizienten:

$$\Theta = \Theta_1\alpha^2 + \Theta_2\beta^2 + \Theta_3\gamma^2 - 2\alpha\beta Z_3 - 2\beta\gamma Z_1 - 2\alpha\gamma Z_2 \quad \ldots\ldots 64)$$

Dabei ist:

$$\Theta_1 = \Sigma^k m_k(y_k^2 + z_k^2);\ \Theta_2 = \Sigma^k m_k(x_k^2 + z_k^2);\ \Theta_3 = \Sigma^k m_k(x_k^2 + y_k^2) \quad \ldots\ldots 65)$$

$$Z_1 = \Sigma^k m_k y_k z_k;\ Z_2 = \Sigma^k m_k x_k z_k;\ Z_3 = \Sigma^k m_k x_k y_k \quad \ldots\ldots 66)$$

Die durch Gleichung 65) gegebenen Größen Θ_1, Θ_2, Θ_3 sind offenbar die Trägheitsmomente des Körpers in bezug auf die x bezw. y- und z-Achse als Drehungsachsen. Die Größen Z_1 usw. sind ähnlich wie die Trägheitsmomente durch die Lagerung der Massen bestimmte Größen und heißen Deviationsmomente oder aus später zu besprechenden Gründen Zentrifugalmomente. Die Größen Θ_1 usw., Z_1 usw. sind für einen bestimmten Körper durch die Wahl des Koordinatensystems bestimmte Größen, durch Gleichung 64) ist dann das Trägheitsmoment des des Körpers in bezug auf jede durch den Koordinatenursprung gehende Achse gegeben.

11. Trägheitsellipsoid. Hauptträgheitsachsen. Zentrifugalmomente. Um sich ein Bild von der Aenderung des Trägheitsmomentes mit der Richtung der Achse zu machen, kann man folgendermaßen vorgehen: Man trägt auf jeder durch O gehenden Geraden eine Strecke auf, deren Länge gleich ist dem reziproken Werte der Wurzel aus dem Trägheitsmoment des Körpers in bezug auf diese Gerade als Achse. Die Endpunkte dieser Strecken erfüllen eine Fläche, und jeder von O aus zu dieser Fläche gezogene Halbmesser gibt nun, wenn Θ das Trägheitsmoment für diesen Halbmesser als Achse ist, durch seine Länge den Betrag $\frac{1}{\sqrt{\Theta}}$. Wie sieht diese Fläche nun aus?

Ein Punkt, der von O den Abstand $\frac{1}{\sqrt{\Theta}}$ und dessen Verbindungslinie mit O zu Richtungskosinussen die Größen α, β, γ hat, besitzt Koordinaten $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$, die gegeben sind durch:

$$\mathfrak{x} = \frac{\alpha}{\sqrt{\Theta}}, \quad \mathfrak{y} = \frac{\beta}{\sqrt{\Theta}}, \quad \mathfrak{z} = \frac{\gamma}{\sqrt{\Theta}} \quad \ldots\ldots 67)$$

Wenn wir nun Gleichung 64) auf beiden Seiten durch Θ dividieren und vermöge Gleichung 67) die α, β, γ durch $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ ausdrücken, so erhalten wir für die Koordinaten der Punkte, aus denen die fragliche Fläche besteht, die Gleichung:

$$\Theta_1\mathfrak{x}^2 + \Theta_2\mathfrak{y}^2 + \Theta_3\mathfrak{z}^2 - 2Z_3\mathfrak{x}\mathfrak{y} - 2Z_1\mathfrak{y}\mathfrak{z} - 2Z_2\mathfrak{x}\mathfrak{z} = 1 \ldots\ldots\ldots\ldots 68)$$

Wenn wir hier $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ als laufende Koordinaten auffassen, haben wir, wie die analytische Geometrie lehrt, die Gleichung eines Ellipsoides vor uns, das den Punkt O zum Mittelpunkt besitzt. Man nennt dieses Ellipsoid, durch dessen Halbmesser die Trägheitsmomente (genauer gesagt $\frac{1}{\sqrt{\Theta}}$) für alle Richtungen gegeben sind, das **Trägheitsellipsoid** des Körpers für den Punkt O.

Jedes Ellipsoid hat, wie aus der Geometrie bekannt ist, drei aufeinander senkrecht stehende Hauptachsen, von denen auch zwei oder alle drei untereinander gleich sein können. Man nennt die Hauptachsen des Ellipsoids die **Hauptträgheitsachsen** des Körpers (für den Punkt O) und die Trägheitsmomente in bezug auf diese Achsen die **Hauptträgheitsmomente**. Sind alle drei Hauptachsen verschieden lang, so ist die eine von ihnen der größte, eine andere der kleinste Durchmesser des Ellipsoids. Demgemäß sind die Hauptträgheitsachsen die Achsen des größten und des kleinsten Trägheitsmomentes; dazu kommt noch die auf beiden senkrechte Achse.

Falls wir die Hauptträgheitsachsen zu Koordinatenachsen machen und die neuen Koordinaten wieder mit $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ bezeichnen, so lautet die Gleichung des Ellipsoids einfach (wie in der analytischen Geometrie gelehrt wird):

$$\Theta_1\mathfrak{x}^2 + \Theta_2\mathfrak{y}^2 + \Theta_3\mathfrak{z}^2 = 1 \ \ldots\ldots 69)$$

Hier sind Θ_1, Θ_2, Θ_3, die Trägheitsmomente in bezug auf die Koordinatenachsen, zugleich die Hauptträgheitsmomente. Die Zentrifugalmomente sind offenbar Null. Es gilt offenbar auch umgekehrt: Wenn die durch Gleichung 66) definierten Zentrifugalmomente verschwinden, so geht Gleichung 68) in 69) über, d. h. die Koordinatenachsen sind Hauptträgheitsachsen. Wir können also auch definieren: Drei aufeinander senkrechte Achsen, inbezug auf welche die Zentrifugalmomente verschwinden, sind Hauptträgheitsachsen.

Eine bestimmte Achse $\mathfrak{A}$ nennt man eine Hauptträgheitsachse, wenn die Zentrifugalmomente Z_1 und Z_2 verschwinden, sobald man $\mathfrak{A}$ zur z-Achse macht.

Wenn zwei Hauptachsen eines Ellipsoids gleich lang sind, so haben wir ein Rotationsellipsoid vor uns; es sind dann auch alle anderen in derselben Ebene liegenden Achsen gleich lang und es können irgend zwei andere aufeinander senkrecht stehende Durchmesser ebensogut als Achsen gewählt werden. Dies tritt beim Trägheitsellipsoid (Gleichung 69)) ein, wenn irgend zwei Hauptträgheitsmomente einander gleich sind. Wenn z. B. $\Theta_1 = \Theta_2$ ist, so ist jeder andere in der $\mathfrak{x}$-, $\mathfrak{y}$-Ebene gelegene Halbmesser ebensogut Hauptträgheitsachse und liefert dasselbe Trägheitsmoment. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn die Massen um die z-Achse symmetrisch gelagert sind.

Wenn schließlich alle drei Trägheitsmomente einander gleich sind $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3$, so wird aus dem Ellipsoid (Gleichung 69)) eine Kugel vom Halbmesser $\frac{1}{\sqrt{\Theta}}$ und sämtliche Achsen liefern gleiche Trägheitsmomente und sind Hauptträgheitsachsen.

12. Arbeit und lebendige Kraft bei der Drehbewegung. Wir fragen: Welche Arbeit leisten die angreifenden Kräfte, wenn ein Körper sich um einen kleinen Winkel φ dreht? Die Arbeit bei Bewegung eines Massenpunktes ist (vgl. den Artikel „**Arbeit**") das Produkt aus dem zurückgelegten Weg und der Kraftkomponente, die in die Richtung des Weges fällt. Wenn der Körper sich um den Winkel φ dreht, legt ein Massenpunkt des Körpers, der die Entfernung r_k von der Achse hat, den Weg $r_k\varphi$ zurück; ist dieser Weg so kurz, daß wir ihn als eine Gerade ansehen können, so steht diese senkrecht auf der Achse und der Richtung des kürzesten Abstandes von der Masse zur Achse; die in die Richtung des Weges fallende Kraftkomponente ist also dieselbe, die wir im Abschnitt 6 mit F_k bezeichnet haben; die Arbeit A, die bei der Drehung um den Punkt φ geleistet wird, ist also für alle Kräfte gegeben durch:

$$A = \Sigma^k \varphi r_k F_k \ \ldots\ldots\ldots 70)$$

oder nach Gleichung 22)

$$A = M\varphi \ \ldots\ldots\ldots 71)$$

Diese Gleichung sagt uns: Arbeit = Drehmoment $\times$ Drehungswinkel; sie geht wieder aus der entsprechenden Beziehung für den Massenpunkt hervor, indem man Kraft durch Drehmoment und Weg durch Drehungswinkel ersetzt.

Wir wollen nun den Satz für die Erhaltung der Energie bei Drehbewegungen herleiten: Wir multiplizieren Gleichung 23) links und rechts mit dem sehr kleinen Winkel

φ, um den sich der Körper unter dem Einfluß des Drehmomentes M in der sehr kurzen Zeit τ gedreht hat; wir erhalten dann:

$$\Theta\beta\varphi = M\varphi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 72)$$

Für eine sehr kurze Zeit können wir die Beschleunigung β als konstant ansehen, also die Formeln 6) und 8), die für gleichförmig beschleunigte Bewegungen gelten, anwenden.

Wenn wir gemäß Gleichung 8) auf der linken Seite $\varphi = \frac{1}{2}\beta\tau^2$ und gemäß Gleichung 6) $\beta\tau = \omega$ setzen, so erhalten wir

$$\frac{1}{2}\Theta\omega^2 = M\varphi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 73)$$

Wir bezeichnen die Größe $\frac{1}{2}\Theta\omega^2$ als die lebendige Kraft des sich drehenden Körpers; ihr Ausdruck geht wieder aus dem entsprechenden $\frac{1}{2}mv^2$ für den Massenpunkt hervor, indem man Masse durch Trägheitsmoment, Geschwindigkeit durch Winkelgeschwindigkeit ersetzt. Die Gleichung 73) sagt dann aus: Die von den äußeren Kräften in einem kurzen Zeitraum geleistete Arbeit ist gleich der Zunahme der lebendigen Kraft der Körper während desselben Zeitraumes. Am Anfang der Bewegung wurde nämlich bei Verwendung der Beziehung $\omega = \beta\tau$ sowohl die Winkelgeschwindigkeit ω, als auch die lebendige Kraft als Null angenommen. Wir nehmen jetzt an, der Körper habe schon zur Zeit t_0 den Drehungswinkel φ_0 und die Winkelgeschwindigkeit ω_0, also die lebendige Kraft $\frac{1}{2}\Theta\omega_0^2$; wir fragen nach seiner lebendigen Kraft zur Zeit t_1, die von t_0 den sehr kurzen Abstand τ hat; in dieser Zeit hat sich der Körper um den kleinen Winkel $\varphi = (\varphi_1 - \varphi_0)$ gedreht. An Stelle von Gleichung 72) tritt jetzt

$$\Theta\beta(\varphi_1 - \varphi_0) = M(\varphi_1 - \varphi_0) \quad \ldots\ldots 74)$$

An Stelle von Gleichung 8) tritt $\varphi_1 - \varphi_0 = \omega_0\tau + \frac{1}{2}\beta\tau^2$; und an Stelle von Gleichung 6) tritt $\beta\tau = \omega_1 - \omega_0$: setzen wir diese Beziehungen in Gleichung 74) ein, so erhalten wir:

$$\frac{1}{2}\Theta\omega_1^2 - \frac{1}{2}\Theta\omega_0^2 = M(\varphi_1 - \varphi_0) \ldots 75)$$

d. h. die während einer beliebigen sehr kurzen Zeit geleistete Arbeit ist gleich dem Zuwachs der lebendigen Kraft während dieser Zeit.

Wenn wir nun sehr viele Zeitpunkte t_0, t_1, $t_2 \ldots t_n$ berechnen, von denen je zwei den kleinen Abstand τ haben, so können wir die Gleichung 75) auf je zwei benachbarte anwenden; wir erhalten dann, wenn ω_0, $\omega_1, \ldots \omega_n$ die Winkelgeschwindigkeiten, $\varphi_0, \varphi_1, \ldots \varphi_n$ die Drehungswinkel und M_0, $M_1 \ldots$ die Drehmomente der äußeren Kräfte in diesen Zeitpunkten sind, für je zwei benachbarte Zeitpunkte:

$$\frac{1}{2}\Theta\omega_1^2 - \frac{1}{2}\Theta\omega_0^2 = M_0 \quad (\varphi_1 - \varphi_0)$$

$$\frac{1}{2}\Theta\omega_2^2 - \frac{1}{2}\Theta\omega_1^2 = M_1 \quad (\varphi_2 - \varphi_1)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{1}{2}\Theta\omega_n^2 - \frac{1}{2}\Theta\omega_{n-1}^2 = M_{n-1}(\varphi_n - \varphi_{n-1})$$

und durch Addition aller dieser Gleichungen:

$$\frac{1}{2}\Theta\omega_n^2 - \frac{1}{2}\Theta\omega_0^2 = \Sigma^k M_k(\varphi_n - \varphi_0) \ldots 76)$$

d. h. wenn t_0 und t_n zwei beliebige Zeitpunkte sind, so ist die Zunahme der lebendigen Kraft während dieser Zeit gleich der von den äußeren Kräften geleisteten Arbeit.

13. Freie Achsen. Reaktionskräfte der Achsenlager. Wir denken uns nun einen Körper, der sich um eine feste Achse, die wir zur ζ-Achse wählen, gleichförmig dreht. Die Achse werde durch zwei Lager, das eine im Punkte O, das andere im Punkte A, festgehalten. Für die gleichförmige Rotation ist $\beta = 0$, also auch $M = 0$ (Gleichung 23), d. h. sie kann sich ohne ein Drehmoment der äußeren Kräfte von selbst aufrechterhalten, wie die gleichförmig geradlinige Bewegung eines Massenpunktes. Doch muß hier wohl beachtet werden: aus Gleichung 23) folgt nur, daß zur Aufrechterhaltung der Drehung kein Drehmoment um die ζ-Achse vorhanden sein muß, denn nur für diese Achse verschwindet nach Abschnitt 6 bei Erfüllung von Gleichung 23) die Summe der Drehmomente aller wirklichen und Trägheitskräfte. Nach dem d'Alembertschen Prinzip und den Regeln der Statik muß aber diese Summe für jede beliebige durch den Körper gelegte Achse verschwinden. Wir denken uns etwa durch den Punkt O (das linke Lager) eine ξ- und eine η-Achse gezogen, die im Körper fest sind und mit ζ ein rechtwinkeliges Achsensystem bilden. Nach dem d'Alembertschen Prinzip muß für jede Bewegung auch z. B. in bezug auf die ξ-Achse die Summe der Drehmomente der äußeren und der Trägheitskräfte verschwinden. Wenden wir dies auf die gleichförmige Drehung um die ζ-Achse an, so bedeutet es: Es muß ein Drehmoment der äußeren Kräfte um die ξ-Achse (und ebenso um die η-Achse) vorhanden sein, das dem Drehmoment der Trägheitskräfte in bezug auf diese Achsen gleich ist (aber mit entgegengesetztem Vorzeichen). Und nur, wenn das Drehmoment der Trägheitskräfte bei gleichförmiger Rotation um die ζ-Achse auch in bezug auf die ξ- und η-Achse verschwindet,

braucht es gar kein Drehmoment äußerer Kräfte, um die gleichförmige Rotation aufrecht zu erhalten. Wenn auch keine resultierende Einzelkraft zur Aufrechterhaltung der gleichförmigen Rotation erforderlich ist, so nennt man die betreffende Achse eine freie Achse.

Wir fragen nun: wie müssen die Massen um die ζ-Achse verteilt sein, damit sie eine freie Achse ist? Die Antwort darauf ist offenbar: erstens so, daß die Drehmomente der Trägheitskräfte in bezug auf die ξ- und η-Achse bei gleichförmiger Drehung um die ζ-Achse verschwinden. Wir denken uns diese Trägheitskräfte wieder in tangentiale und radiale Komponenten zerlegt (wie im Abschnitt 6), die tangentialen (Gleichung 16) verschwinden wegen $\beta = 0$; es kommen also nur die Zentrifugalkräfte in Betracht; wenn die Masse m_k die Koordinaten ξ_k, η_k, ζ_k hat, so lautet nach Gleichung 17) die darauf wirkende zentrifugale Trägheitskraft:

$$m_k \sqrt{\xi_k^2 + \eta_k^2}\,\omega^2 = m_k r_k \omega^2;$$

ihre Richtung liegt parallel der ξ-, η-Ebene; um ihr Drehmoment um die ξ-Achse zu finden, legen wir durch m_k eine zur ξ-Achse normale Ebene, die natürlich zur η-, ζ-Ebene parallel ist.

Die in diese Ebene fallende Komponente der Zentrifugalkraft wird erhalten, indem man diese mit dem Cosinus des Winkels zwischen der Kraftrichtung r_k und der η-Achse, d. h. mit $\frac{\eta_k}{r_k}$ multipliziert; der Arm der Kraft ist der Abstand der Wirkungslinie r_k von der ξ-Achse, also offenbar ζ_k, so daß das Drehmoment der Trägheitskräfte in bezug auf die ξ-Achse den Wert $m_k \eta_k \zeta_k \omega^2$ hat. Wenn wir das Drehmoment der äußeren Kräfte in bezug auf die ξ-Achse mit M_ξ bezeichnen, so muß bei gleichförmiger Rotation um die ζ-Achse mit der Winkelgeschwindigkeit ω die Gleichung bestehen:

$$M_\xi = \omega^2 \Sigma_k m^k \eta_k \zeta_k \quad \ldots\ldots\ldots 77)$$

Analog geht aus der Forderung das Gleichgewicht zwischen dem Drehmoment M_η und den Trägheitskräften in bezug auf die η-Achse hervor:

$$M_\eta = \omega^2 \Sigma^k m_k \xi_k \zeta_k \quad \ldots\ldots\ldots 78)$$

Dazu kommt wegen $\beta = 0$ für die ζ-Achse:

$$M_\zeta = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 79)$$

Die Koeffizienten von ω^2 sind aber nach Gleichung 66) nichts anderes als die Zentrifugalmomente Z_1 und Z_2, woraus auch der Sinn dieses Namens hervorgeht. Wir können also auch kurz schreiben:

$$M_\xi = Z_1 \omega^2, \quad M_\eta = Z_2 \omega^2, \quad M_\zeta = 0 \,.\,.\, 80)$$

Kräftefrei kann die Rotation um die ζ-Achse also nur vor sich gehen, wenn die Zentrifugalmomente Z_1 und Z_2 verschwinden, d. h. wenn ζ eine Hauptträgheitsachse ist. Jede freie Achse muß also eine Hauptträgheitsachse sein.

Weiterhin muß aber, damit die ζ-Achse eine freie Achse sein soll, bei gleichförmiger Rotation auch Gleichgewicht zwischen der resultierenden äußeren Einzelkraft und der aus den Trägheitskräften resultierenden Einzelkraft bestehen. Bezeichnen wir die drei Komponenten der ersteren mit K_ξ, K_η, K_ζ. Die Trägheitskräfte liegen alle in der ξ-, η-Ebene, auf die Masse m_k wirkt tangential die Trägheitskraft $-m_k r_k \beta$, radial $-m_k r_k \omega^2$, daraus folgt, daß die Komponente in der Richtung der ξ-Achse: $+\omega^2 m_k \xi_k + \beta m_k \eta_k$, in der Richtung der η-Achse $\omega^2 m_k \eta_k - \beta m_k \xi_k$ beträgt. Die Bewegungsgleichungen lauten also:

$$R_\xi + \omega^2 \Sigma m_k \xi_k + \beta \Sigma m_k \eta_k = 0,$$
$$R_\eta + \omega^2 \Sigma m_k \eta_k - \beta \Sigma m_k \xi_k = 0 \ldots 81)$$

Für die gleichförmige Rotation ist $\beta = 0$ und wenn sie kräftefrei vor sich gehen soll, auch $K_\xi = K_\eta = 0$; wenn das bei nicht verschwindendem ω möglich sein soll, müssen $\Sigma m_k \zeta_k$ und $\Sigma m_k \eta_k$ verschwinden, d. h. (vgl. den Artikel „Bewegungslehre") der Schwerpunkt des Körpers muß auf der ζ-Achse liegen.

Das Ergebnis ist: Eine freie Achse ist eine durch den Schwerpunkt des Körpers gehende Hauptträgheitsachse.

Nur für eine freie Achse gilt das dem Trägheitsgesetz analoge Gesetz: erteilt man dem Körper eine Winkelgeschwindigkeit ω und wirken keine äußeren Kräfte auf ihn, so behält er diese Winkelgeschwindigkeit um dieselbe Achse bei und der Drehungsvektor bleibt nach Länge und Richtung konstant.

Falls die Drehungsachse keine freie Achse ist, so können die zur Aufrechterhaltung der Winkelgeschwindigkeit nötigen Kräfte von den Lagern, in denen die Achse läuft, ausgeübt werden; dann übt aber die Achse während der Drehung auch eine Rückwirkung auf die Lager aus, sie „schlägt" gegen die Lager. Die Stärke dieses „Schlagens" ist durch resultierende Einzelkraft und Drehmoment der Trägheitskräfte gegeben, ist also um so stärker, je größer die Zentrifugalmomente in bezug auf die Achse und der Abstand des Schwerpunktes von der Achse ist.

Jede Symmetrieachse (Figurenachse) eines Körpers ist offenbar eine freie Achse. Um sie verläuft eine Rotation ohne Beanspruchung der Lager.

14. Kräftefreie Bewegung eines starren Körpers um einen festen Punkt. Erhaltung

des Drehimpulses. Wenn ein Punkt O des Körpers festgehalten wird, so läßt sich (nach Abschnitt 2) sein augenblicklicher Bewegungszustand durch Angabe der momentanen Drehungsachse und der Winkelgeschwindigkeit um dieselbe, d. h. durch Angabe des Drehungsvektors (den wir uns stets durch O gezogen denken) angeben. Wenn die anfängliche Drehungsachse eine freie Achse war, so bleibt der Drehungsvektor bei Abwesenheit äußerer Kräfte erhalten; dies tritt z. B. ein, wenn der Körper ein um eine Figurenachse symmetrischer ist, der feste Punkt O auf der Figurenachse liegt und man ihm eine anfängliche Winkelgeschwindigkeit um diese Achse erteilt. Die Kräftefreiheit läßt sich praktisch am leichtesten dadurch realisieren, daß man zum festen Punkt O den Schwerpunkt wählt, weil dann die Resultierende der auf alle Punkte des Körpers wirkenden Schwerkräfte durch die Befestigung des Punktes aufgehoben wird.

Falls aber die anfängliche Drehungsachse keine freie Achse ist, so wird auch ohne Einwirkung äußerer Kräfte der Drehungsvektor sich nach Länge und Richtung ändern. Wir fragen nun, nach welchem Gesetz dies geschieht. Als Ergebnis wird sich herausstellen: Ein Körper, der um einen festen Punkt O sich ohne Einfluß äußerer Kräfte nur unter der Wirkung seiner Anfangsgeschwindigkeit bewegt, tut dies so, daß sein Drehimpuls in bezug auf den Punkt O (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“, Abschnitt 21) konstant bleibt.

Wir suchen nun den Satz zu beweisen. Der Drehimpuls des Körpers in bezug auf O ist die Vektorsumme aus den Drehimpulsen der einzelnen Massenpunkte und der Drehimpuls einer solchen Masse ist gleich dem Vektor ihrer Flächengeschwindigkeit multipliziert mit der Größe der Masse. Die Flächengeschwindigkeit haben wir im Artikel „Bewegungslehre“ (Abschnitt 9) als den Quotienten aus dem Flächeninhalt des in der kleinen Zeit τ vom Lagevektor r überstrichenen Dreiecks und dieser Zeit τ kennen gelernt. Dieses Dreieck kann man auch als das durch den Lagevektor und den Verschiebungsvektor, wenn diese hintereinander aufgetragen werden, bestimmte Dreieck ansehen. Die Division durch τ können wir so ausführen, daß wir die Länge des Verschiebungsvektors durch τ dividieren und seine Richtung beibehalten. Dieser neue Vektor geht für sehr kleine τ (nach „Bewegungslehre“, Abschnitt 7) in den Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ über und wir können kurz sagen: Die Flächengeschwindigkeit ist durch den Flächeninhalt des Dreiecks gegeben, das wir erhalten, wenn der Lagevektor $\mathfrak{r}$ von O aus und im Endpunkt von $\mathfrak{r}$ der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ aufgetragen wird: die Richtung des Vektors $\mathfrak{f}$ der Flächengeschwindigkeit steht senkrecht auf der Ebene des Dreiecks und zeigt dorthin, woher gesehen die Drehung von $\mathfrak{r}$ in die Richtung von $\mathfrak{v}$, wenn sie auf dem kürzesten Wege erfolgt, im Sinne des Uhrzeigers geschieht. Diesen Zusammenhang zwischen $\mathfrak{f}$, $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{v}$ drückt die Vektorberechnung kurz durch die Formel

$$\mathfrak{f} = [\mathfrak{r}\mathfrak{v}] \quad \text{.............. 82)}$$

aus.

Wir fragen nun: Wenn die Flächengeschwindigkeit im Zeitpunkt t_0 durch $\mathfrak{f}_0 = [\mathfrak{r}_0\mathfrak{v}_0]$ gegeben ist, wie groß ist ihr Wert $\mathfrak{f}_1$ im Zeitpunkt t_1, wenn der Lagevektor jetzt $\mathfrak{r}_1$ und der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}_1$ ist. Es ist natürlich $\mathfrak{f}_1 = [\mathfrak{r}_1\mathfrak{v}_1]$; doch wollen wir den Wert von $\mathfrak{f}_1$ durch $\mathfrak{r}_0$ und die Beschleunigung $\mathfrak{w}_0$ zur Zeit t_0 ausdrücken. Der Zeitraum t_0, t_1 sei sehr klein; dann gelten die Formeln (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“, Abschnitt 8, Gleichung 34)):

$$\mathfrak{r}_1 \sim \mathfrak{r}_0 + \mathfrak{v}_0(t_1 - t_0)$$
$$\mathfrak{v}_1 \sim \mathfrak{v}_0 + \mathfrak{w}_0(t_1 - t_0),$$

Wenn wir nun demgemäß, um das Dreieck $[\mathfrak{r}_1\mathfrak{v}_1]$ zu zeichnen, erst den Vektor $\mathfrak{r}_0$, dann von seinem Endpunkt den Vektor $\mathfrak{v}_0(t_1 - t_0)$ zeichnen, deren Summenvektor bilden, von dessen Endpunkt $\mathfrak{v}_0$ und weiter $\mathfrak{w}_0\,(t_1 - t_0)$ auftragen, den Summenvektor der letzteren bilden und das Dreieck aus den beiden Summenvektoren betrachten, so sehen wir, daß es sich für kleine $t_1 - t_0$ von dem Dreieck $[\mathfrak{r}_0\mathfrak{v}_0]$ nur um ein Dreieck unterscheidet, das analog aus $\mathfrak{r}_0$ und $\mathfrak{w}_0(t_1 - t_0)$ gebildet ist, so daß wir schreiben können:

$$\mathfrak{f}_1 \sim \mathfrak{f}_0 + [\mathfrak{r}_0\mathfrak{w}_0](t_1 - t_0) \quad \text{....... 83)}$$

Wenn wir den Drehimpuls des betreffenden Massenpunktes mit $\mathfrak{R}$ bezeichnen, so ist

$$\mathfrak{R} = m\mathfrak{f} \quad \text{.............. 84)}$$

gegeben durch

$$\frac{\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_0}{t_1 - t_0} \sim m[\mathfrak{r}_0\mathfrak{w}_0] \quad \text{.......... 85)}$$

Diese Aenderung ist selbst ein Vektor. Seine Richtung steht senkrecht auf dem Lagevektor $\mathfrak{r}_0$ (der die Entfernung der Masse m von O gibt) und der Beschleunigung $\mathfrak{w}_0$. Man sieht leicht, daß der Betrag von $m[\mathfrak{r}_0\mathfrak{w}_0]$ nichts anderes ist als das Drehmoment der Trägheitskraft $-m\mathfrak{w}_0$ der Masse m in bezug auf die Richtung des durch Gleichung 85) gegebenen Vektors als Drehungsachse. Diese Richtung steht nämlich senkrecht auf $\mathfrak{r}_0$ und $\mathfrak{w}_0$, der Betrag von $[\mathfrak{r}_0\mathfrak{w}_0]$ ist aber nichts anderes als der Flächeninhalt des Dreiecks aus beiden Vektoren, also gleich der Länge von $\mathfrak{r}_0$ multipliziert mit der vom Endpunkt von $\mathfrak{w}_0$ auf $\mathfrak{r}_0$ gefällten Höhe; diese Höhe

multipliziert mit m ist also die Komponente der Trägheitskraft senkrecht zu $\mathfrak{r}_0$ und zur Achse; also ist, weil $\mathfrak{r}_0$ der Arm der Kraft ist, das Produkt das genannte Drehmoment.

Wir betrachten nun beliebig viele Massen m_1, m_2 usw., ihre Flächengeschwindigkeiten in bezug auf O seien $\mathfrak{f}_1$, $\mathfrak{f}_2$... usw., also ihre Drehimpulse die Vektoren: $\mathfrak{R}_1 = m_1\mathfrak{f}_1$, $\mathfrak{R}_2 = m_2\mathfrak{f}_2$ usw. Der resultierende Drehimpuls ist dann nach Gl. 84) und 82) der Summenvektor:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 + \ldots = m_1\mathfrak{f}_1 + m_2\mathfrak{f}_2 + \ldots = m_1[\mathfrak{r}_1\mathfrak{v}_1] + m_2[\mathfrak{r}_2\mathfrak{v}_2] + \ldots \ldots \ldots 86)$$

Wenn nun die Beschleunigungen $\mathfrak{w}_1$, $\mathfrak{w}_2$ usw. sind, so ist die Aenderung des Drehimpulses im Zeitraum τ, dividiert durch diesen Zeitraum nach Gleichung 85) gegeben durch

$$\frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0}{\tau} \sim m_1[\mathfrak{r}_1\mathfrak{w}_1] + m_2[\mathfrak{r}_2\mathfrak{w}_2] + \ldots \ldots 87)$$

d. h. durch die Resultierende der Drehmomente der Trägheitskräfte aller Massen. Wenn nun keine äußeren Kräfte wirken, so bewegt sich der Körper nach dem d'Alembertschen Prinzip so, daß die Trägheitskräfte einander das Gleichgewicht halten, daß also die Resultierende der Drehmomente aller Trägheitskräfte verschwindet. Dann verschwindet die rechte Seite von Gleichung 87) und es folgt:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 \ldots \ldots \ldots \ldots 88)$$

d. h. der Vektor des Drehimpulses behält, solange keine äußeren Kräfte wirken, den Wert bei, den er zur Zeit t_0 hatte; das ist die Verallgemeinerung des Trägheitsgesetzes auf Drehbewegungen. Sie führt nur für freie Achsen auf den Drehungsvektor, im allgemeinen, wie wir eben gesehen haben, auf den Vektor des Drehimpulses.

Wir wollen nun die Größe und Richtung des Drehimpulses berechnen, wenn der Drehungsvektor durch seine drei Komponenten p, q, r nach den drei Koordinatenachsen gegeben ist.

Wir betrachten zuerst die Drehung um die ξ-Achse; die Winkelgeschwindigkeit ist hier p. Die Masse m mit den Koordinaten ξ, η, ζ hat den Abstand $\sqrt{\eta^2+\zeta^2}$ von dieser Achse, ihre Geschwindigkeit hat also den Betrag $p\sqrt{\eta^2+\zeta^2}$, die Richtung derselben, steht senkrecht auf der ξ-Achse und der von m zur Achse gezogenen Normalen; die drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors sind also nach der analytischen Geometrie

$$\mathfrak{v}_\xi = 0, \quad \mathfrak{v}_\eta = -p\zeta, \quad \mathfrak{v}_\zeta = p\eta \ldots \ldots 89)$$

Da die Komponenten des Lagevektors ξ, η, ζ sind, so hat das aus diesen beiden Vektoren gebildete Dreieck $[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$, durch welches der Drehimpuls bestimmt ist, nach den Regeln der analytischen Geometrie einen Flächeninhalt, dessen drei Projektionen auf die Koordinatenebene sind:

$$\eta\mathfrak{v}_\zeta - \zeta\mathfrak{v}_\eta, \quad \zeta\mathfrak{v}_\xi - \xi\mathfrak{v}_\zeta, \quad \xi\mathfrak{v}_\eta - \eta\mathfrak{v}_\xi,$$

daher wegen Gleichung 89), wenn wir mit der Masse m multiplizieren und diese einzelnen Drehimpulse aller Massen summieren:

$$p\Sigma m(\eta^2 + \zeta^2), \quad -p\Sigma m\xi\eta, \quad -p\Sigma m\xi\zeta$$

und wenn wir die Bezeichnungen der Gleichung 65) und 66) einführen, sind die drei Komponenten des Drehimpulses, wenn die Drehung nur um die ξ-Achse erfolgt:

$$p\Theta_1, \quad -pZ_3, \quad -pZ_2 \ldots \ldots 90)$$

Analog erhalten wir, wenn nur die Drehung q um die η-Achse, bezw. nur die Drehung r um die ζ-Achse vorhanden wäre:

$$\left.\begin{array}{lll} -qZ_3, & q\Theta_2, & -qZ_1 \\ \text{bzw. } -rZ_2, & -rZ_1, & r\Theta_3 \end{array}\right\} \ldots \ldots 91)$$

Und für die Komponenten $\mathfrak{R}_\xi$, $\mathfrak{R}_\eta$, $\mathfrak{R}_\zeta$ des Drehimpulses einer beliebigen durch die Komponenten des Drehungsvektors p, q, r gegebenen Drehung erhalten wir durch einfache Addition die in Gleichung 90) und 91) gegebenen Werte:

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{R}_\xi = \Theta_1 p - Z_3 q - Z_2 r \\ \mathfrak{R}_\eta = -Z_3 p + \Theta_2 q - Z_1 r \\ \mathfrak{R}_\zeta = -Z_2 p - Z_1 q + \Theta_3 r \end{array}\right\} \ldots \ldots 92)$$

Diese Formeln lehren uns, den Impulsvektor aus dem Drehungsvektor zu berechnen. Sie vereinfachen sich, wenn wir, wie im folgenden stets, die Hauptträgheitsachsen durch O als Koordinatenachsen wählen wollen; dann verschwinden die Zentrifugalmomente und es wird:

$$\mathfrak{R}_\xi = \Theta_1 p, \quad \mathfrak{R}_\eta = \Theta_2 q, \quad \mathfrak{R}_\varphi = \Theta_3 r \ldots 93)$$

Der Betrag des Drehimpulses $|\mathfrak{R}|$ ist gegeben durch:

$$|\mathfrak{R}| = \sqrt{\mathfrak{R}_\xi^2 + \mathfrak{R}_\eta^2 + \mathfrak{R}_\zeta^2} = \sqrt{\Theta_1^2 p^2 + \Theta_2^2 q^2 + \Theta_3^2 r^2} \ldots \ldots \ldots 94)$$

Die Cosinusse λ, μ, ν, die seine Richtung mit den Koordinatenachsen einschließt, sind wegen Gleichung 93) und 94)

$$\lambda = \frac{\Theta_1 p}{|\mathfrak{R}|}, \quad \mu = \frac{\Theta_2 q}{|\mathfrak{R}|}, \quad \nu = \frac{\Theta_3 r}{|\mathfrak{R}|} \ldots \ldots 95)$$

Der Drehungsvektor fällt also nur dann in die Richtung des Drehimpulses, wenn

$$\Theta_1 p : \Theta_2 q : \Theta_3 r = p : q : r.$$

Das ist entweder dadurch erfüllbar, daß $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3$ wird oder dadurch, daß $p = q = 0$, ohne Bedingung für die Θ (natürlich auch analog für die anderen Komponenten). Aber diese Fälle bedeuten nichts anderes, als daß die Drehungsachse eine Hauptträgheitsachse ist. Und dann folgt aus der Erhaltung des Drehimpulses die Erhaltung des Drehvektors.

15. Kräftefreie Bewegung eines symmetrischen Kreisels. Wir nehmen nun an, der Körper sei um die ζ-Achse symmetrisch

und im Schwerpunkte festgehalten. Wir nennen einen solchen Körper, wenn wir insbesondere seine raschen Drehungen um eine der Figurenachse naheliegende Achse betrachten, einen symmetrischen Kreisel. Wegen der Symmetrie ist $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta'$ und wir haben so den Drehimpuls

$$\mathfrak{R}_\xi = \Theta' \mathrm{p}, \; \mathfrak{R}_\eta = \Theta' \mathrm{q}, \; \mathfrak{R}_\zeta = \Theta \mathrm{r} \; \ldots . 96)$$

Aus diesen Gleichungen folgt $\mathrm{R}_\xi : \mathrm{R}_\eta = \mathrm{p} : \mathrm{q}$, d. h. der Drehimpuls $\mathfrak{R}$ liegt mit dem Drehungsvektor u in einer und derselben durch die Figurenachse ζ gehenden Ebene und teilt den Winkel zwischen ζ und u in einem bestimmten nur von der Massenverteilung abhängigen Verhältnis.

Wir nehmen etwa an, zu Anfang der Zeit falle $\mathfrak{R}$ mit der im Raume festen (vertikalen) z-Achse zusammen. Und denken uns durch O die drei Geraden ζ, $\mathfrak{R}$ und u gezogen. Sie liegen stets in einer Ebene; die Figurenachse ζ ist mit dem Körper starr verbunden; $\mathfrak{R}$ fällt wegen der Erhaltung des Drehimpulses während der ganzen Bewegung dauernd mit der vertikalen z-Achse zusammen; wir betrachten einen Punkt der Figurenachse, (er heiße F) und legen durch ihn eine Kugel mit dem Mittelpunkt O. Im ersten Moment wird die Bewegung von F normal zur Ebene durch F und u erfolgen (weil u Momentachse ist), d. h. in der Richtung des durch F gehenden Parallelkreises der Kugel, dessen Ebene auf der z-Achse normal steht. Wenn die Figurenachse so wandert, muß auch die Drehungsachse u mitwandern, weil sie immer in der durch $\mathfrak{R}$ (das mit z dauernd zusammenfällt) und ζ gehenden Ebene liegen muß; da sie den Winkel zwischen u und $\mathfrak{R}$ auch in einem festen Verhältnis teilt, stellen sich genau dieselben Verhältnisse ein, wie anfangs, nur in einer der ersten benachbarten durch z gehenden Meridianebene. Und so geht es weiter. F beschreibt den Parallelkreis und die Figurenachse demgemäß einen Kreiskegel, der z zur Mittellinie hat; ebenso der Drehungsvektor u. Es dreht sich daher der Kreisel mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um eine Achse u, die sich ihrerseits mit konstanter Geschwindigkeit um die anfängliche Impulsrichtung dreht.

J e d e k r ä f t e f r e i e B e w e g u n g e i n e s s y m m e t r i s c h e n K r e i s e l s i s t a l s o e i n e r e g u l ä r e P r ä z e s s i o n (vgl. Abschnitt 4) mit der anfänglichen Impulsrichtung als Achse der Präzession.

Wenn r sehr groß gegen p und q ist, d. h. wenn die Drehungsachse nahezu mit der Figurenachse zusammenfällt, so ist auch die Impulsachse wenig gegen diese geneigt und die „Oeffnung des Präzessionskegels", der Pendelungswinkel ϑ (vgl. Abschnitt 2), ist sehr klein. Fällt die anfängliche Drehungsachse geradezu mit der Figurenachse zusammen, so haben wir eine Drehung um eine freie Achse, der Präzessionswinkel wird Null, der Körper dreht sich, als ob die Achse fest wäre.

16. Allgemeine Bewegung eines starren Körpers um einen festen Punkt. Allgemeiner Impuls- und Flächensatz. Wenn Kräfte an dem starren Körper, der um einen festen Punkt drehbar ist, angreifen, so halten sie nach der Lehre vom Gleichgewicht starrer Körper (vgl. den Artikel „G l e i c h g e w i c h t"), einander dann das Gleichgewicht, wenn die Vektorsumme der Drehmomente aller angreifenden Kräfte in bezug auf den festen Punkt verschwindet. Nach dem d'A l e m b e r t schen Prinzip bewegt sich daher ein solcher Körper so, daß das resultierende Drehmoment der durch die Bewegung geweckten Trägheitskräfte genau gleich groß und entgegengesetzt gerichtet ist wie das resultierende Drehmoment der äußeren Kräfte. Nun ist nach Abschnitt 14 das Drehmoment der Trägheitskräfte gleich und entgegengesetzt gerichtet dem Zuwachs des Drehimpulses in einer sehr kleinen Zeit; daher lauten die Bewegungsgleichungen einfach: der Zuwachs des Drehimpulses in einer sehr kleinen Zeit τ ist gleich dem Drehmoment der äußeren Kräfte; dies ergibt, wenn wir das letztere mit $\mathfrak{M}$ und den Drehimpuls wie im Abschnitt 14 bezeichnen:

$$\frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0}{\tau} = \mathfrak{M} \text{ oder } \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{M}\tau \; \ldots . 97)$$

d. h. in jedem kleinen Zeitintervall τ addiert sich zum Impulsvektor $\mathfrak{R}_0$ ein Zusatzvektor $\mathfrak{M}\tau$, der die Richtung des Drehmoments der äußeren Kräfte hat. Dieser Satz ist wieder ganz analog dem N e w t o n schen Kraftgesetz für die Bewegung eines Massenpunktes (vgl. den Artikel „B e w e g u n g s l e h r e", Abschnitt 18); nur tritt hier an Stelle der Geschwindigkeit der Drehimpuls, an Stelle der äußeren Kraft das äußere Drehmoment. Der Satz 97) heißt der „Impulssatz". Er ist auch die Verallgemeinerung des Flächensatzes für die Zentralbewegung (vgl. den Artikel „B e w e g u n g s l e h r e", Abschnitt 21), weil ja der Drehimpuls sich durch Addition der mit den Massen multiplizierten Flächengeschwindigkeiten ergibt.

Man sieht leicht, daß der Flächensatz (97) nicht nur für den starren Körper, sondern für ein beliebiges System von Massenpunkten gilt, wenn abgesehen von den in $\mathfrak{M}$ enthaltenen äußeren Kräften nur solche innere Kräfte wirken, die dem Prinzip der Gleichheit von Aktion und Reaktion genügen. Dann kann man nämlich das d'A l e m b e r t sche Prinzip auf jeden einzelnen Massenpunkt anwenden und bei der Summierung heben sich die inneren Kräfte auf, weil immer je zwei entgegengesetzt gleiche auftreten, und

in Gleichung (97) bedeutet $\mathfrak{M}$ wieder nur das Drehmoment der äußeren Kräfte.

17. Anwendung des Impulssatzes auf den symmetrischen Kreisel. Kreiselwirkung. Wir denken uns nun einen um eine Figurenachse symmetrischen Körper, der um diese Achse ein beträchtliches Trägheitsmoment besitzt; einen solchen Körper nennt man einen Kreisel. Wir denken uns denselben so befestigt, daß der Schwerpunkt im Raume fixiert ist, und der Kreisel sich in jeder damit vereinbaren Lage im Gleichgewicht befindet. Das Gleichgewicht ist dann ein indifferentes. Eine derartige Befestigung kann durch die sogenannte Cardanische Aufhängung erzielt werden, die aus einem festen und zwei beweglichen Ringen besteht.

Wir nehmen nun an, der Kreisel habe anfangs eine beträchtliche Winkelgeschwindigkeit um die Figurenachse. Es wird sich während dieser Eigendrehung von den drei Eulerschen Winkeln (vgl. Abschnitt 2) nur der Winkel φ ändern; seine Aenderung pro Zeiteinheit (für eine sehr kleine Zeitstrecke) wollen wir mit $\dot{\varphi}$ bezeichnen; es ist dies dann die Winkelgeschwindigkeit der Eigendrehung und der Drehimpuls $\mathfrak{N}$ hat nach Gleichung 96) den Wert

$$\mathfrak{N}_\zeta = \Theta\dot{\varphi} \qquad \text{98)}$$

Wir lassen nun in einem Punkte der Figurenachse, der die Entfernung s vom festen Punkt O hat, eine senkrecht zur Achse wirkende Kraft P durch eine kurze Zeitstrecke τ hindurch angreifen. Diese Kraft übt ein Drehmoment aus, das den Kreisel um eine senkrecht zur Figurenachse und zur Kraftrichtung liegende durch O gehende Achse zu drehen sucht. Das Drehmoment selbst hat den Betrag M, wo

$$M = Ps \qquad \text{99)}$$

Wir fragen: Wie muß diese Kraft beschaffen sein, damit der Betrag der Eigendrehung erhalten bleibt und nur die Richtung der Figurenachse sich ändert?

Wir wollen etwa annehmen, die Figurenachse liege anfangs in der im Raum festen x-Achse und sie soll nun um einen kleinen Winkel in eine in der xy-Ebene liegende Richtung gedreht werden. Dabei wird sich der Eulersche Winkel ψ ändern, und zwar wird seine Aenderung in der kleinen Zeit τ, wenn wir wieder mit $\dot{\psi}$ seine Aenderung pro Zeiteinheit bezeichenn, durch $\dot{\psi}\tau$ gegeben sein. Nach Verlauf dieses Zeitraumes soll also die Figurenachse den Winkel $\dot{\psi}\tau$ mit ihrer ursprünglichen Lage einschließen. Der Vektor des Drehimpulses wird, da die Winkelgeschwindigkeit um die ζ-Achse die um die z-Achse (die durch $\dot{\psi}$ gegeben ist) weit überwiegen soll, noch immer nahezu mit der Figurenachse zusammenfallen, seine Länge beibehalten, also ebenfalls eine Drehung um den Winkel $\dot{\psi}\tau$ in der xy-Ebene ausgeführt haben. Es fragt sich nun: Welchen Vektor müssen wir zum ursprünglichen Impulsvektor addieren, um den neuen zu erhalten? Wenn etwa die Strecken OR_1 und OR_2 die beiden Lagen darstellen (wobei die Pfeile wie immer dorthin zeigen, woher gesehen die Drehung im Sinne des Uhrzeigers erfolgt), so stellt die Strecke R_1R_2 den Vektor dar, der uns den Zuwachs des Drehimpulses in der Zeit τ gibt. Wegen der Kleinheit dieser Strecke können wir sie mit dem Kreisbogen identifizieren, der um O mit dem Radius OR_1 von R_1 nach R_2 beschrieben wird. Die Länge dieses Bogens ist aber, weil der Radius durch Gleichung 98) gegeben ist und der Winkel $\tau\dot{\psi}$ beträgt: $\Theta\dot{\varphi}\dot{\psi}\tau$. Nach dem Impulssatz (Gleichung 97)) ist aber der Zuwachs des Drehimpulses gleich dem Drehmoment der äußeren Kräfte multipliziert mit der Wirkungszeit, also

$$M\tau = \Theta\dot{\varphi}\dot{\psi}\tau$$

und wenn wir der Einfachheit halber den Drehimpuls der Eigendrehung, den Eigendrall, wie man oft kurz sagt, mit N bezeichnen, so wird:

$$M = N\dot{\psi} \qquad \text{100)}$$

Diese Gleichung besagt: um die Figurenachse des Kreisels um einen Winkel $\dot{\psi}\tau$ in der Zeit τ zu drehen, bedarf es eines Drehmomentes, der dem Produkt aus dem „Eigendrall" des Kreisels und dem in der Zeiteinheit zurückzulegenden Winkel gleich ist. Noch wichtiger ist aber, festzustellen, um welche Achse dieses Drehmoment wirkt. Nach dem Impulssatz muß die Achse dieses Drehmoments mit der Richtung des Zusatzimpulses zusammenfallen. Das ist aber die Richtung R_1R_2, und sie steht also senkrecht auf der Figurenachse und der Achse z, um welche die Figurenachse gedreht werden soll. Das muß daher auch die Achse des Drehmomentes M tun; sie muß also mit der y-Achse zusammenfallen (da ja die Figurenachse anfangs mit der x-Achse zusammenfiel). Wenn die x-Achse nach rechts, die z-Achse nach oben, die y-Achse nach vorne zeigt, so muß die Kraft P, die ein solches Drehmoment hervorbringen soll, nach unten ziehen. Um also die Figurenachse eines sich schnell drehenden Kreisels etwas nach vorne (gegen die y-Achse zu) zu richten, muß man nach unten ziehen.

Daraus folgt aber weiter: wenn man diesen Zug nach unten nicht ausübt, und den Kreisel doch in der genannten Art zu richten sucht, wird seine Figurenachse sich nach oben (gegen die z-Achse zu) zu richten streben, und diesem Streben muß durch das äußere Drehmoment widerstanden werden, d. h. also: Wenn man zu der Eigendrehung

eine Drehung um die z-Achse (d. i. eine Drehung der Figurenachse gegen vorne) hinzuzufügen sucht, so sucht sich die Figurenachse von selbst gegen oben zu richten, d. i. so, daß die Achse der Eigendrehung mit der Achse der Zusatzdrehung, zusammenfällt. Dieses Gesetz ist das Grundgesetz der Kreiselwirkung; nach ihm sucht die Figurenachse sich immer in die Richtung derjenigen Achse zu stellen, um die der Kreisel gedreht wird; der Betrag dieses Strebens ist durch Gleichung 100) gegeben, solange wir daran festhalten, daß die Achse z der Zusatzdrehung auf der Achse der Eigendrehung (x) senkrecht steht.

Falls dies nicht der Fall ist, und die Achse der Eigendrehung anfangs nicht den Winkel 90°, sondern den Winkel ϑ mit der Achse z der Zusatzdrehung einschließt, so tritt an Stelle von Gleichung 100), wie man leicht sieht, einfach die Beziehung:

$$M = N \sin \vartheta \psi \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 101)$$

Eine wichtige Anwendung dieses Gesetzes der Kreiselwirkung bildet der **Kreiselkompaß**. Wenn ein Kreisel so aufgehängt ist, daß seine Figurenachse horizontal liegt, um eine vertikale Achse frei drehbar ist, sich aber aus der horizontalen Lage nicht entfernen kann, so wird durch die Drehung der Erde auch die Lage der Figurenachse im Raum fortwährend gedreht. Dadurch wird ein Drehmoment auf den Kreisel ausgeübt, das um eine der Erdachse parallele Achse zu drehen sucht. Nach dem Gesetz der Kreiselwirkung sucht sich die Figurenachse des Kreisels dieser Achse des hinzutretenden Drehmoments parallel zu stellen. Wenn ich also dem Kreisel einen genügend starken Eigenimpuls um die Figurenachse erteile, so wird sich diese in die Nord-Südrichtung zu stellen suchen. Dieses Streben wirkt aber wegen der fortwährenden Erddrehung so lange, bis die Nordsüdstellung wirklich erreicht ist. Ein solcher Kreiselkompaß ist insbesondere auf Kriegsschiffen sehr bedeutungsvoll, wo die Eisenmassen auf die Magnetnadeln sehr störend wirken.

18. Stabilisierende Wirkung des Kreisels. Wir denken uns wieder wie im vorigen Abschnitt die Figurenachse mit der im Raum festen x-Achse zusammenfallend, lassen auf den Kreisel, der schon einen beträchtlichen Drehimpuls um diese Achse besitzt, eine nur einen kurzen Zeitraum τ wirkende Kraft einwirken, die ihm ein Drehmoment um die (zur Figurenachse senkrechte, im Raum vertikale) z-Achse erteilt. Nach Abschnitt 17 wird der Kreisel diesen „Drehstoß" mit einem Ausweichen gegen oben (gegen die z-Achse zu) beantworten. Durch dieses Ausweichen erhält aber der Kreisel einen Drehstoß um die y-Achse, und zwar, wenn wir das Drehmoment wie bisher durch einen mit Richtungssinn behafteten Vektor darstellen, um die nach hinten (die negative Seite) gerichtete y-Achse; denn von dorther gesehen erfolgt das Ausweichen nach oben im Sinne des Uhrzeigers. Das hat aber nach dem Grundsatz der Kreiselwirkung zur Folge, daß sich die Figurenachse gegen rückwärts zu bewegen sucht, also genau in der Richtung, die dem Drehstoß, der anfänglich durch die äußere Kraft erteilt wurde, entgegengesetzt gerichtet ist. Dieser Drehstoß nach rückwärts hat wieder einen nach abwärts, dieser wieder einen nach vorwärts zur Folge, womit der Kreis geschlossen ist und die Wirkungen sich periodisch wiederholen, d. h. wenn die Figurenachse durch eine momentan wirkende Kraft eine Ablenkung erfährt, so wird sie dadurch angeregt, dauernd schwingende Bewegungen um ihre ursprüngliche Lage auszuführen, als wäre diese eine stabile Gleichgewichtslage. Wenn also auch der Kreisel ohne Eigendrehung ein indifferentes Gleichgewicht besäße, so wird dieses durch die Eigendrehung stabil; es ist so, als würde eine elastische Kraft ihn in der ursprünglichen Lage (wo die Figurenachse die x-Achse war) festhalten; diese Kraft ist durch die Größe der Kreiselwirkung (Gleichung 100) bezw. 101)) gegeben, ist also um so größer, je größer der Eigenimpuls war.

Man kann diese Kraft auch als das Bestreben deuten, die Richtung der Figurenachse, um welche die Eigendrehung stattfindet, im Raume festzuhalten. Durch kleine Stöße wird die Figurenachse nur zu Schwingungen um ihre Lage angeregt. Und das ist auch die populärste Eigenschaft des Kreisels, für ihn sind Lagen, die für ruhende Körper indifferent oder selbst labil sind, noch stabil, er kann auf den dünnsten Fäden tanzen und ähnliches.

Diese Wirkung der Eigendrehung findet auch zahlreiche praktische Anwendungen. Die Projektile der modernen Feuerwaffen erhalten durch den gezogenen Lauf eine Eigendrehung und wirken als Kreisel. Ohne diesen Drehimpuls würden sie infolge des Drehmomentes, das der Luftwiderstand auf sie ausübt, bei ihrer länglichen Gestalt sich überschlagen (vgl. den Artikel „**Ballistik**").

Durch die Kreiselwirkung führen sie aber nur Schwingungen (die Geschoßpendelungen) um die Tangente der Flugbahn aus. Aehnlich wirkt der „Geradlaufapparat" der Torpedogeschosse.

Das Streben der Kreiselachse, ihre Orientierung im Raum beizubehalten, hat man auch verwendet, um die unangenehmen Schwankungen von Schiffen zu vermindern. Man hat **Schiffskreisel** konstruiert, elektrisch angetriebene Schwungräder von großem

Trägheitsmoment, welche in Schiffe eingebaut wurden. Der erfolgreichste ist der Schlicksche Schiffskreisel. Hierher gehört noch die Verwendung des Kreisels zu Stabilisierungen von Einschienenbahnen.

19. Wirkung eines beständig vorhandenen Drehmoments auf den Kreisel. Präzession der Erdachse. Wir nehmen nun an, das Drehmoment der äußeren Kräfte wirke nicht nur momentan, sondern andauernd mit konstanter Stärke auf den Kreisel. Ein Punkt O der Figurenachse werde wie bisher festgehalten, im Punkte S derselben Achse im Abstand s von O wirke wie bisher eine Kraft, die das Drehmoment erzeugt. Im ersten Moment wird, wie im Abschnitt 17 geschildert ist, die Figurenachse senkrecht zu der Ebene, die durch Achse und äußere Kraft bestimmt ist, sich bewegen. Wenn die äußere Kraft innen nach Größe und Richtung sich gleich bleibend am selben Punkt der Figurenachse angreift, wird am Ende der zuerst betrachteten kurzen Zeitstrecke dieselbe Situation vorhanden sein wie anfangs und die Figurenachse wird sich wieder senkrecht zu der durch Achse und Kraft bestimmten Ebene bewegen und so fort. Das Ergebnis wird sein, daß die Figurenachse, da ja ein Punkt O festgehalten ist, einen Kegelmantel mit dem Scheitel O beschreibt. Die Mittellinie des Kegels muß dabei offenbar der Richtung der wirkenden äußeren Kraft parallel sein. Den Kegel nennt man den Präzessionskegel. Die Präzession ist aber keine reguläre Präzession (vgl. Abschnitt 4); denn zu der Bewegung der Figurenachse längs des Kegelmantels kommen noch die, wie im Abschnitt 18 beschrieben wurde, entsprechenden Schwingungen der Figurenachse, welche sie pendelartig zur Mittellinie des Präzessionskegels hin und wieder zurück beschreibt, aber mit so kleinen Amplituden, daß diese Schwingungen nur wie ein Zittern beim Beschreiben des Kegels aussehen. Nur wenn die Eigendrehung schwächer wird, werden diese Erzitterungen (die Veränderungen des Pendelungswinkels ϑ darstellen) stärker. Man sieht das schon daraus, daß beim vollständigen Verschwinden der Eigendrehung der Kreisel offenbar nur mehr diese Pendelschwingungen um die Richtung der äußeren Kraft ausführt. Man nennt diese Erzitterungen oft Nutationen und die ganze Bewegung ist eine pseudoreguläre Präzession (vgl. Abschnitt 4).

Eine wichtige Anwendung dieser Betrachtungen bildet die Theorie der Bewegung des Kreisels, der unter der Einwirkung der Schwerkraft, auf einer Unterlage spielt. Den Punkt des Kreisels, mit dem er auf der Unterlage sitzt, können wir annähernd als den festen Punkt O ansehen, die Schwerkraft können wir uns im Schwerpunkt S angreifend denken. Sie hat den Betrag P und wirkt vertikal nach abwärts. Ihr Arm ist die Projektion der Entfernung $\overline{OS}$ auf die Horizontale, deren Betrag sei s, so daß das Moment der Schwerkraft durch Ps gegeben ist. Es ist offenbar um so größer, je mehr die Figurenachse von der vertikalen Richtung abweicht. Wir haben hier ganz die anfangs dieses Abschnittes geschilderten Verhältnisse. Die Figurenachse des Kreisels wird daher, wenn man sie irgendwie schief aufstellt, einen Kegelmantel um die Vertikale beschreiben. Wenn die Eigendrehung langsam wird, werden immer deutlicher und deutlicher pendelnde Bewegungen zu der Präzessionsbewegung hinzutreten. Anstatt auf einer Unterlage zu spielen, kann der Kreisel auch an einem Punkte der Figurenachse aufgehängt sein. Dann sieht man deutlich beim Erlöschen der Eigendrehung den Uebergang der Präzessionsbewegung in einfache Pendelbewegung.

Die wichtigste Anwendung dieser Lehre findet aber in der Astronomie statt. Die Erde dreht sich ja wie ein Kreisel um seine Figurenachse.

Wenn wir die Bewegung der Erde betrachten, so bewegt sich ihr Schwerpunkt wie ein materieller Punkt (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 25), in dem die ganze Erdmasse vereinigt ist; er bewegt sich nach den Keplerschen Gesetzen um die Sonne; die Bewegung des Erdkörpers um den Schwerpunkt findet dann so statt, als wäre der Schwerpunkt im Raume fest. Wir können also auf den Erdkörper die in den letzten Abschnitten angestellten Betrachtungen anwenden. Der Schwerpunkt ist der Punkt O, die Erdachse ist die Figurenachse, um die eine beträchtliche Eigendrehung stattfindet. Die Erde ist an den Polen abgeplattet, am Aequator also wulstartig erweitert und die Erdachse steht schief zur Ebene der Erdbahn (Ekliptik). Wenn wir nun die Anziehungskräfte betrachten, so läßt sich deren Wirkung nicht durch eine Einzelkraft ersetzen, sondern durch die schiefe Achsenstellung und Abplattung üben diese Kräfte auch noch ein Drehmoment aus, das die Erdachse senkrecht zur Ekliptik zu stellen sucht. Wegen der starken Eigendrehung können wir die Erde als einen symmetrischen Kreisel auffassen; das Drehmoment der Gravitationskräfte erzeugt eine Präzessionsbewegung der Erdachse, sie beschreibt einen Kegelmantel, zeigt also nicht immer zum selben Punkte des Fixsternhimmels; es werden nach und nach immer mehr und andere Sterne Polarsterne.

Ebenso wie die Sonne übt auch der Mond ein Drehmoment auf die Erde aus und je nach der relativen Lage von Sonne, Erde und Mond wechselt Betrag und Richtung dieses Drehmo-

mentes. Die Verhältnisse sind also ziemlich kompliziert. Die Astronomen unterscheiden eine lange Periode von 26000 Jahren, in der die Erdachse den Präzessionskegel vollständig durchläuft und wieder in ihre alte Lage zurückkehrt, man nennt diese Bewegung Präzession der Aequinoktien, weil je nach der Stellung der Erdachse das Datum der Tag- und Nachtgleiche sich ändert; darüber lagert sich noch eine in kurzen Perioden wiederkehrende Bewegung der Erdachse, die sogenannte Nutation.

20. Gyroskope. Gyrostatische Wirkungen als Erklärung für die Natur des Aethers. Wenn ein rotierender Kreisel in eine Hülle eingeschlossen ist, bei deren Drehung die Kreiselachse sich mitbewegen muß, so folgt diese Hülle, obwohl man den Kreisel gar nicht sehen muß, anderen Gesetzen, als wenn sich in ihrem Inneren nichts drehen würde. Die Hülle setzt gewissen Drehungen Widerstand entgegen; es hat den Anschein als würde sie von unsichtbaren Kräften in ihre Stellung immer wieder zurückgezogen. Man kann diese scheinbaren Kräfte, die bei der Umdrehung auftreten, als Anzeichen der Verdrehung benutzen; man nennt den Kreisel in dieser Verwendung Gyroskop (Drehungsanzeiger).

Es liegt aber nun auch die Annahme nahe, dort, wo ein Widerstand gegen Verdrehungen ohne sichtbaren Grund auftritt, verborgene Kreisel als Erzeuger dieser Wirkungen anzunehmen.

Es wirken ja Kreisel so wie elastische Kräfte. Ob eine Achse durch eine elastische Feder oder durch ihre Eigendrehung stabilisiert wird, ergibt ganz ähnliche Wirkungen. Man hat bekanntlich die Fortpflanzung der Lichtwellen als die Fortpflanzung von Deformationen in einem elastischen Medium, dem sogenannten Aether, gedeutet. Nun haben sich aber in dieser von Fresnel und F. Neumann durchgeführten Theorie Schwierigkeiten ergeben. Diese ließen sich beseitigen, wenn die Volumelemente des Aethers sich nur gegen Drehungen, nicht aber gegen sonstige Deformationen sträuben würden. Das kann aber bei einem elastischen Körper nicht der Fall sein und es stellten daher Lord Kelvin und MacCullagh die Theorie auf, daß der Aether kein elastischer Körper ist, dafür aber in jedem Volumelement ein rotierender Kreisel verborgen ist. Dann tritt natürlich sofort, ohne daß irgendwelche elastische Kräfte vorhanden sein müssen, das gewünschte Sträuben gegen Verdrehung auf. Da man einen zur Stabilisierung verwendeten Kreisel auch Gyrostaten nennt, führt dieser Kelvinsche Aether im Gegensatz zum elastischen Aether Fresnels den Namen: gyrostatischer Aether oder auch adynamischer (kräftefreier) Aether. H. Hertz hat dann die Theorie aufgestellt, daß es Kräfte überhaupt nicht gibt, und wo scheinbar solche wirken, immer verborgene Bewegungen und verborgene starre Verbindungen vorhanden sind.

21. Bumerang. Eine merkwürdige Erscheinung der Drehbewegung bietet uns der von den australischen Wilden als Waffe verwendete Bumerang. Er besteht aus einem hyperbelähnlich gebogenen Stab. Beim Wurf wird er mit der konkaven Seite nach vorwärts gehalten und ihm gleichzeitig eine horizontale Translationsgeschwindigkeit und eine Drehung um eine horizontale zu seiner Ebene senkrechten Achse erteilt. Er beschreibt dann eine Schleife die recht weit vom Schleuderer weg und schließlich wieder zu ihm zurückführt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist recht kompliziert. Wir verweisen deshalb auf den Artikel von G. T. Walker „Spiele und Sport". Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften Bd. IV., wo auch die Literatur über den Bumerang zusammengestellt ist.

22. Zentrifugalkraft und deren Wirkungen. Wir haben bei Ableitung der Bewegungsgesetze des rotierenden Körpers (Abschnitt 6) diesen als vollkommen starr angesehen und daher die Gesetze für das Gleichgewicht starrer Körper angewendet. Dabei kamen nur die Tangentialkomponenten der Trägheitskräfte in Frage; die radialen dachten wir uns durch die Starrheit des Körpers aufgehoben. Wenn wir aber einen empirischen Körper vor uns haben, der wohl durch starke Kohäsionskräfte zusammengehalten wird, aber nicht absolut starr ist, so kommt zu den Bewegungsgesetzen der starren Körper nach dem d'Alembertschen Prinzip noch folgendes hinzu: die Radialkomponenten der Trägheitskräfte müssen den Radialkomponenten der äußeren und der Kohäsionskräfte das Gleichgewicht halten. Da die Radialkomponenten der Trägheitskräfte nach außen wirken, also Zentrifugalkräfte sind, müssen die Kohäsionskräfte und äußeren Kräfte gleich starke nach innen gerichtete Radialkomponenten besitzen. Die Zentrifugalkraft der Masse m, welche die Entfernung r von der Achse hat, hat bei der Winkelgeschwindigkeit ω den Betrag: $mr^2\omega$ (Abschnitt 6). Genau so stark müssen die anderen Kräfte die Masse m nach innen ziehen. Sind sie nicht so stark, so entfernt sich die betreffende Masse von der Achse, der Körper verändert seine Gestalt oder zerbricht gar.

Die Zentrifugalkraft ist um so stärker, je größer m, r und ω sind. Wenn Teilchen verschiedener Art in einer Flüssigkeit eingebettet sind und wir versetzen die Flüssigkeit mit einer gewissen Winkelgeschwindigkeit in Rotation, so wird dadurch auf die Teilchen mit den größten Massen die stärkste Zentrifugalkraft ausgeübt, sie wandern nach außen;

wenn die Winkelgeschwindigkeit immer mehr und mehr erhöht wird, werden immer kleinere und kleinere Teilchen gegen den äußersten Rand getrieben. Auf diesem Prinzip beruht das sogenannte Zentrifugieren von Flüssigkeiten, in denen feste Teilchen eingebettet sind. Es gelingt, die Teilchen ihrer Größe nach zu sortieren.

23. Gleichgewicht eines Systems von Körpern relativ zu einem gleichförmig rotierenden Bezugskörper. Abplattung der Erde. Wir nehmen nun an, der Bezugskörper S′ (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitte I und II, 2), relativ zu dem wir nun die Bewegungen beschreiben wollen, sei in gleichförmiger Rotation um seine ζ-Achse begriffen. Das ruhende Koordinatensystem S denken wir uns mit einem Fundamentalkörper (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 15) zusammenfallend. Jeder Massenpunkt, der relativ zu S′ ruht, beschreibt offenbar relativ zu S eine Kreisbahn um die ζ-Achse. Wenn die Winkelgeschwindigkeit von S′ den Wert ω hat, so hat eine in S′ im Abstand r von der ζ-Achse ruhende Masse relativ zu S die gegen die ζ-Achse gerichtete „absolute" Beschleunigung $r\omega^2$. Es muß daher, um diese „relative Ruhe" der Masse m zu erzielen (nach Abschnitt 22) auf die Masse m eine äußere gegen die Achse zu gerichtete Kraft vom Betrage $m\omega^2 r$ wirken; denn diese erzielt gerade die Beschleunigung $\omega^2 r$ relativ zu S, d. h. Ruhe relativ zu S′; um das Gleichgewicht der Massen relativ zum rotierenden Bezugssystem aufrecht zu erhalten, müssen daher Kräfte vom genannten Betrage wirken. Wenn aber eine äußere Kraft P zur Achse hin auf die Masse m wirkt, so kann sich diese nur in einer durch die Gleichung $P = mr\omega^2$ gegebene Entfernung r im Gleichgewicht relativ zu S′ erhalten. Wenn wir nun ein ganzes System von Massen haben, deren k^{te} m_k sei, die in der Entfernung r_k von der Achse sich befindet und auf welche die Kraft P_k gegen die Achse zu radial wirkt, so kann Gleichgewicht relativ zu S′ nur bestehen, wenn die Beziehungen

$$P_k - m_k r_k \omega^2 = 0 \quad\ldots\ldots\ldots 102)$$

für alle Massen erfüllt sind, d. h. aber, die äußeren Kräfte und die Kräfte $-m_k r_k \omega^2$, die Zentrifugalkräfte, müssen einander aufheben. Wenn S′ ruhen würde, müßten die Kräfte P_k für sich einander aufheben. Man kann also das Gleichgewicht relativ zu einem rotierenden Bezugskörper genau wie das relativ zu einem abslout ruhenden behandeln, wenn man einfach zu den „wirklichen" Kräften P_k (wie z. B. Schwerkraft, Druck usw.) noch die fingierten Zentrifugalkräfte hinzufügt. Diese sind also Reduktionskräfte im Sinne der Bewegungslehre (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 27).

Wir lassen z. B. ein Gefäß mit Wasser rotieren und fragen, welche Stellung der Wasserspiegel einnimmt, sobald gleichförmige Rotation der ganzen Wassermasse samt dem Gefäß eingetreten ist. Das Wasser ist hier das System S′. Der Wasserspiegel stellt sich im ruhenden Zustand bekanntlich normal zur Resultierenden der äußeren Kräfte. Das ist im ruhigen Zustand die Schwerkraft.

Nach dem vorhergehenden finden wir die Gleichgewichtslage des Wasserspiegels im rotierenden Zustand, wenn wir zur Schwerkraft noch die Zentrifugalkraft hinzufügen. Wenn die Rotation um die vertikale Mittellinie stattfindet, so ist die Zentrifugalkraft horizontal gerichtet. Mit der vertikalen Schwerkraft nach der Parallelogrammregel zusammengesetzt ergibt sie eine Resultierende, die schräg gerichtet ist und die um so mehr von der Vertikalen abweicht, je größer die Zentrifugalkraft ist, also je mehr man gegen den Rand des Gefäßes kommt. Daher stellt sich auch der Wasserspiegel schräg gegen die Horizontale und zwar gegen den Rand zu immer steiler.

Eine Anwendung im großen bildet die Erklärung für die Gestalt des Erdkörpers. Wenn wir uns die Erde noch flüssig denken, so haben wir eine Menge von Massenpunkten vor uns, die einander nach dem Newtonschen Gravitationsgesetz anziehen. Wir fragen nun nach den Gleichgewichtslagen dieser Teilchen relativ zu einem um die Erdachse rotierenden Bezugssystem. Es müssen sich offenbar die Teilchen so einstellen, daß Gravitationskräfte und Zentrifugalkräfte einander das Gleichgewicht halten.

Mit dieser Frage beschäftigt sich eine umfangreiche Theorie, die Lehre von den „Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeiten".

Ohne die Erddrehung würde die Erde eine kugelförmige Gestalt angenommen haben, da die Oberfläche überall senkrecht auf der gegen den Mittelpunkt gerichteten Gravitationskraft stehen müßte. Fügen wir aber noch die Zentrifugalkraft hinzu, so muß die Oberfläche überall senkrecht auf der Resultierenden aus Gravitationskraft und Zentrifugalkraft stehen. Diese Resultierende weicht natürlich um so mehr von der radialen Richtung ab, je größer die Zentrifugalkraft ist und je mehr deren Richtung von der radialen abweicht. Am Pol entfällt die Zentrifugalkraft vollständig, am Aequator ist sie am größten, aber radial gerichtet. An diesen beiden Punkten bleibt also die Oberfläche senkrecht zur Richtung gegen den Mittelpunkt, in den übrigen Punkten stellt sie sich aber schief ein und zwar, weil die Zentrifugalkraft gegen den Aequator zu

anwächst, so, daß die Erde am Aequator wulstartig erweitert wird.

24. Relativbewegung bei rotierendem Bezugssystem. Wir nehmen wieder an, der Bezugskörper S' sei in gleichförmiger Rotation relativ zum Fundamentalsystem S begriffen. Um einen konkreten Fall vor Augen zu haben, denken wir uns als S' die Erde und reden demgemäß von Polen, Meridianen, Parallelkreisen usw. Wir unterscheiden ferner die Drehrichtungen dadurch, daß wir die Richtung in der die Drehung des Bezugskörpers S' stattfindet, wie bei der Erde, als Richtung von Westen nach Osten bezeichnen.

Der Fall des rotierenden Bezugssystems unterscheidet sich von dem in der „Bewegungslehre" (Abschnitt 27) behandelten Fall des geradlinig bewegten Bezugssystems vor allem dadurch, daß bei der geradlinigen Bewegung sämtliche substantiellen Punkte des Bezugssystems eine und dieselbe Geschwindigkeit und Beschleunigung hatten, daß also eine einheitliche „Fahrzeuggeschwindigkeit" vorlag. Darum ergab sich die einfache Beziehung:

Absolute Beschleunigung = Relative Beschleunigung + Fahrzeugbeschleunigung.

In unserem Falle aber hat, wenn die Winkelgeschwindigkeit der Rotation ω ist, jeder Punkt eine von seinem Achsenabstand abhängige Fahrzeuggeschwindigkeit $r\omega$ und Fahrzeugbeschleunigung $r\omega^2$.

Wir nehmen nun an, ein materieller Punkt m falle in einem gewissen Zeitpunkt mit einem bestimmten substantiellen Punkt M' des rotierenden Bezugssystems S' zusammen. Wir nennen die Geschwindigkeit von m relativ zu S' seine „relative Geschwindigkeit" und bezeichnen sie mit $\mathfrak{v}'$; seine Geschwindigkeit relativ zum Fundamentalsystem S heiße seine absolute Geschwindigkeit, wir bezeichnen sie mit $\mathfrak{v}$; die Geschwindigkeit von M' relativ zu S', die Fahrzeuggeschwindigkeit des mit m im betreffenden Zeitpunkt zusammenfallenden Punktes von S', heiße $\overline{\mathfrak{v}}$; dann ist offenbar wegen der allgemeinen Regeln über die Zusammensetzung von Geschwindigkeiten (vgl. „Bewegungslehre" Abschnitt 10),

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}' + \overline{\mathfrak{v}},$$

wo die Addition als Vektoraddition aufzufassen ist. Diese Regel stimmt noch genau mit der für die Berechnung der absoluten Geschwindigkeit bei Relativbewegungen in bezug auf geradlinig bewegte Bezugskörper überein. Anders wird es aber bei den Beschleunigungen. Wir bezeichnen wieder mit $\mathfrak{w}$, $\mathfrak{w}'$, $\overline{\mathfrak{w}}$ die absolute, relative bezw. Fahrzeugbeschleunigung. Dann sind die Fälle zu unterscheiden, ob der materielle Punkt m bei seiner Bewegung während des kleinen Zeitteilchens, in welchem die Beschleunigung berechnet wird, sich längs einer Linie (nach Größe und Richtung) konstanter Fahrzeuggeschwindigkeit bewegt oder nicht. Das erste ist der Fall, wenn die Geschwindigkeit von m der Rotationsachse des Bezugskörpers parallel ist. In diesem Falle tritt die Abweichung vom Falle der gleichförmigen Bewegung des Bezugskörpers nicht auf; wir können mit einer bestimmten Fahrzeuggeschwindigkeit und Fahrzeugbeschleunigung rechnen, und es ist einfach wieder Relativbeschleunigung $\mathfrak{w}'$ und Fahrzeugbeschleunigung $\overline{\mathfrak{w}}$ nach dem Parallelogrammregel zu addieren, um die absolute Beschleunigung $\mathfrak{w}$ zu erhalten:

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}' + \overline{\mathfrak{w}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 103)$$

Dabei ist $\overline{\mathfrak{w}}$ eine zentripetale Beschleunigung vom Betrag $r\omega^2$. Wenn nun eine äußere Kraft $\mathfrak{K}$ auf die Masse m wirkt, so ist die absolute Beschleunigung $\mathfrak{w}$ durch $m\mathfrak{w} = \mathfrak{K}$ gegeben (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 27). Darum folgt wegen Gleichung 103)

$$m\mathfrak{w}' = \mathfrak{K} - m\overline{\mathfrak{w}} \quad \ldots\ldots\ldots 104)$$

d. h. die Relativbeschleunigung $\mathfrak{w}'$ berechnet sich aus der äußeren Kraft $\mathfrak{K}$ wie eine absolute, wenn man zu $\mathfrak{K}$ noch eine „Reduktionskraft" (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 27) $-m\overline{\mathfrak{w}}$ hinzufügt, d. h. eine Kraft vom Betrage $r\omega^2$, die der zentripetalen Beschleunigung entgegengesetzt gerichtet ist, mit einem Worte, die Zentrifugalkraft hinzufügt. Man berechnet also die Bewegungen relativ zu einem rotierenden Körper für den Fall, daß die Bewegung parallel der Rotationsachse erfolgt einfach wie eine absolute Bewegung, nur muß zur äußeren Kraft noch die Zentrifugalkraft hinzugefügt werden. Ein spezieller Fall dieses Satzes, der des Gleichgewichtes ist durch Gleichung 102) im Abschnitt 23 ausgesprochen.

Etwas umständlicher wird das Bewegungsgesetz, wenn die Geschwindigkeit des materiellen Punktes m nicht nur eine zur Rotationsachse parallele, sondern auch eine zu ihr senkrechte Komponente besitzt. Im früheren Falle setzte sich die absolute Beschleunigung nur aus der relativen und der Fahrzeugbeschleunigung zusammen: wenn aber eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Achse vorhanden ist, so kommt m während jedes noch so kleinen Zeitteilchens in Gegenden des Bewegungskörpers S', wo die Fahrzeuggeschwindigkeit nach Richtung oder Betrag von der an seinem Ausgangspunkte verschieden ist; und dadurch ist eine dritte Quelle der Aenderung seiner absoluten Geschwindigkeit im Verhältnis zur relativen gegeben.

Wir wollen, um eine einfache Berechnung zu ermöglichen, annehmen, daß sich m im Anfang am Nordpol befindet und sich während einer kurzen Zeit τ längs eines Meridians mit der Geschwindigkeit p relativ zu S′ bewegt. Wir fragen: Wie groß ist die absolute Beschleunigung dieser Bewegung? Wir nehmen an, die Bewegungsrichtung falle anfangs mit der positiven x-Achse des ruhenden Systems zusammen, der Nordpol sei der Ursprung und die x, y-Ebene sei die dort an die Erde gelegte Tangentialebene. Die Drehung von der positiven x-Achse in die positive y-Achse auf dem kürzesten Wege erfolge wie die Drehung der Erde in der West-Ostrichtung. Dann wird zur Zeit τ der Punkt m die Entfernung $p\tau$ vom Nordpol (dem Ursprung) haben; seine Verbindungslinie mit dem Ursprung wird sich dabei um den Winkel $\omega\tau$ aus der x-Richtung gegen die y-Richtung gedreht haben, wird aber dabei wegen der angenommenen Kleinheit von τ noch immer sehr wenig von der Richtung der x-Achse abweichen. Die Projektion dieser Verbindungslinie auf die x-Richtung, also die x-Koordinate von m zur Zeit τ, hat also auch nahezu den Wert $p\tau$; die y-Koordinate von m, d. h. seinen Abstand von der x-Achse, können wir seiner Kleinheit halber als einen Kreisbogen vom Radius $p\tau$ und dem Zentriwinkel $\omega\tau$ auffassen, es ist daher

$$x = p\tau;\ y = p\omega\tau^2 \ldots\ldots\ldots 105)$$

d. h. die Bewegung ist in der x-Richtung eine gleichförmige, in der y-Richtung eine gleichförmig beschleunigte (für kleine Zeiten τ). Wenn wir bedenken, daß für die Beschleunigungskomponenten $\mathfrak{w}_x$ und $\mathfrak{w}_y$ einer gleichförmig beschleunigten Bewegung in der y-Richtung (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 8) die Gleichungen:

$$\mathfrak{w}_x = 0 \quad y = \frac{1}{2}\mathfrak{w}_y\tau^2 \ldots\ldots\ldots 106)$$

gelten, so folgt aus 105) und 106):

$$\mathfrak{w}_y = 2p\omega \ldots\ldots\ldots\ldots 107)$$

d. h. dadurch daß m eine relative Geschwindigkeit p längs des Meridians besitzt, erhält es eine absolute Beschleunigung $2p\omega$ die senkrecht zu p, und zwar im Sinne der Drehung von S′ gerichtet ist; diese Beschleunigung ist noch zur relativen Beschleunigung und Fahrzeugbeschleunigung zu addieren, um die absolute Betchleunigung zu erhalten. Man nennt diese Beschleunigung (107) nach ihrem Berechner die Coriolissche Beschleunigung. Wir wollen sie mit $\mathfrak{w}_c$ bezeichnen. Es ist darum für eine Bewegung von m längs des Meridians:

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}' + \bar{\mathfrak{w}} + \mathfrak{w}_c \ldots\ldots\ldots 108)$$

Mit Hilfe einer leichten Berechnung zeigt sich, daß die Gleichung 107) für die Coriolissche Beschleunigung allgemein gilt, wenn wir mit p die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Rotationsachse (d. h. parallel zur Aequatorebene) verstehen. Die Richtung der Coriolisschen Beschleunigung liegt immer in der Aequatorebene senkrecht zur Geschwindigkeit und ihr Sinn ist so, daß sie den Geschwindigkeitsvektor im Sinne der Drehung des Bezugskörpers zu drehen sucht. Wir schreiben allgemein

$$w_c = 2p\omega \ldots\ldots\ldots\ldots 109)$$

Wie aus der zentripetalen Beschleunigung das Auftreten der Zentrifugalkraft, so ergibt sich aus der Coriolisschen Beschleunigung das Auftreten einer besonderen Reduktionskraft, der Coriolisschen Kraft.

Wenn wir nämlich wieder von der Grundgleichung $m\mathfrak{w} = \mathfrak{K}$ ausgehen, so folgt aus 108):

$$m\mathfrak{w}' = \mathfrak{K} - m\bar{\mathfrak{w}} - m\mathfrak{w}_c \ \ldots . 110)$$

Hierbei ist $-m\bar{\mathfrak{w}}$, wie wir gesehen haben, die Zentrifugalkraft und den Ausdruck $-m\mathfrak{w}_c$ bezeichnen wir als die Coriolissche Kraft; ihr Betrag ist durch Gleichung 109) bestimmt; ihr Sinn ist dem von $\mathfrak{w}_c$ entgegengesetzt, d. h. so, daß sie den Geschwindigkeitsvektor entgegen der Drehung des Bezugskörpers zu drehen sucht; beim Beispiel des Punktes m, der sich vom Nordpol längs eines Meridians gegen Süden bewegt, ist daher die Coriolissche Kraft der Erddrehung entgegen, d. h. gegen Westen, gerichtet.

Wir haben also das folgende Gesetz für die Bewegung einer Masse m relativ zu einem rotierenden Bezugskörper gewonnen: die Bewegung geschieht nach den Gesetzen für die absolute Bewegung, wenn man zur äußeren Kraft $\mathfrak{K}$ noch als „Reduktionskräfte" die Zentrifugalkraft und die Coriolissche Krafthinzufügt.

Analog wie bei der Relativbewegung bei geradlinig bewegtem Bezugssystem (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" 27) können wir wieder die den Reduktionskräften entgegengesetzten Kräfte, die Zentripetalkraft und die negative Coriolissche Kraft, als „Führungskräfte" betrachten.

25. Bewegungserscheinungen, die durch die Erddrehung hervorgerufen werden. Die gewöhnlichen Gesetze für den freien Fall, das Pendel usw. beschreiben diese Bewegungen relativ zu einem Fundamentalsystem. Stillschweigend wird dann dieses Fundamentalsystem mit der Erde identifiziert. Wie wir aber aus der Erfahrung wissen, gelten die so abgeleiteten Bewegungsgesetze nicht streng; man merkt z. B., daß die Schwingungsebene des Pendels sich relativ zur Wand des Zimmers dreht, daß ein abgeschossenes Projektil nicht genau in der durch Anfangsgeschwindigkeit und Lotlinie bestimmten Ver-

tikalebene bleibt, wie es der Fall wäre, wenn das Newtonsche Bewegungsgesetz relativ zur Erde gültig wäre, d. h. wenn die Erde ein Fundamentalkörper wäre. Man wird dadurch zu der Annahme geführt, daß die Erde kein Fundamentalkörper ist und die einfachste, auch durch astronomische Erwägungen nahe gelegte Annahme ist die, daß die Erde sich relativ zum Fundamentalkörper in 24 Stunden einmal um ihre Achse dreht, eine Annahme, die man gewöhnlich kurz mit den Worten ausspricht: die Erde ist nicht im Raume ruhend, sondern dreht sich um ihre Achse. Diese Aussage hat wie jede Bewegungsaussage nur relativ zu einem Bezugskörper einen Sinn und es ist zu ergänzen: relativ zum Fundamentalkörper, d. h. zu einem Körper, in bezug auf den die Newtonschen Bewegungsgesetze gelten.

Wenn wir aber diese Annahme machen, so folgt aus den Ueberlegungen des vorigen Abschnittes, daß wir die Bewegungserscheinungen relativ zur Erde nur dann richtig erhalten, sobald wir zu den äußeren Kräften, wie Schwere usw. die Reduktionskräfte: Zentrifugalkraft und Coriolissche Kraft hinzufügen.

Wir betrachten zunächst den horizontalen Schuß eines Projektils auf der nördlichen Halbkugel gegen Süden. Die Anfangsgeschwindigkeit sei v; sie ist tangential zur Erde gerichtet. Für die Coriolissche Kraft kommt nur ihre Komponente in der Aequitorialebene p in Frage. Diese ist offenbar am Pole dem v selbst gleich und verschwindet am Aequator. Im allgemeinen ist, wenn φ die geographische Breite des Ortes ist

$$p = v \sin \varphi \,\ldots\ldots\ldots\ldots 111)$$

Daher hat die Coriolissche Kraft R_c nach Gleichung 109) und 110) den Wert:

$$m w_c = R_c = 2 m v \omega \sin \varphi \,\ldots\ldots 112)$$

und wirkt gegen Westen. Wenn wir die Wirkung der Kraft durch eine sehr kleine Zeit τ betrachten, können wir die Bewegung als gleichförmig beschleunigt betrachten und die westliche Verschiebung α beträgt $\frac{1}{2} w_c \tau^2$ oder nach Gleichung 112)

$$\alpha = v \omega \tau^2 \sin \varphi \,\ldots\ldots\ldots 113)$$

Dadurch bekommt aber die Geschwindigkeit v eine nach Westen gerichtete Komponente und auch die Coriolissche Kraft ändert ihre Richtung; aber was man zuerst bemerkt, ist die durch 113) gegebene westliche Abweichung des nach Süden geschossenen Projektils. Analog weicht ein nach Westen geworfener Körper nördlich, ein nach Norden geworfener östlich und ein nach Osten geworfener südlich von seiner anfänglichen Geschwindigkeitsrichtung ab.

Man gibt gewöhnlich folgende populäre Erklärung dieser Erscheinung: ein auf der nördlichen Halbkugel nach Süden geworfener Körper kommt in Gegenden, wo die nach Osten gerichtete Geschwindigkeit der Erde (die Umfangsgeschwindigkeit) größer ist als an seinem Ausgangspunkt; er bleibt daher etwas hinter der Erdrotation zurück und weicht scheinbar gegen Westen ab. Diese Erklärung formuliert nur unscharf, was wir präzise in der Einführung der Coriolisschen Kraft formuliert haben.

Wir betrachten ferner den freien Fall eines Körpers. Wenn seine augenblickliche Geschwindigkeit, die gegen den Erdmittelpunkt gerichtet ist, v beträgt, so beträgt ihre Projektion P auf die Aequatorebene

$$p = v \cos \varphi \,\ldots\ldots\ldots\ldots 114)$$

und die Coriolissche Kraft hat den Betrag:

$$m w_c = R_c'' = 2 m \omega v \cos \varphi \,\ldots\ldots 115)$$

Ihre Richtung weist, weil sie der Erddrehung entgegen zu drehen sucht, gegen Osten, der fallende Körper weicht also etwas östlich von den Vertikalen ab (Benzenbergs Fallversuche). Weil beim freien Fall die der Aequatorebene parallele Komponente der Geschwindigkeit gegen den Erdmittelpunkt zugerichtet ist, entsteht dieselbe Ablenkungsrichtung wie beim horizontalen Wurf auf der nördlichen Halbkugel gegen Norden. Wenn g die Schwerebeschleunigung ist, so ist die in der Zeit τ erreichte Geschwindigkeit v gegeben durch

$$v = g \tau \,\ldots\ldots\ldots\ldots 116)$$

also

$$R_c = 2 m g \tau \omega \cos \varphi \,\ldots\ldots\ldots 117)$$

Daraus folgt, daß $w_c = 2\, g \tau \omega \cos \varphi$ d. h. daß die Beschleunigung der Zeit proportional wächst. Wenn wir aus dieser Beschleunigung den in der Zeit τ zurückgelegten Weg berechnen, so erhalten wir die Abweichung α aus der Lotlinie; sie beträgt:

$$\alpha = \frac{1}{3} g \tau^3 \omega \cos \varphi \,\ldots\ldots\ldots 118)$$

Die Berechnung des Weges geschieht (vgl. den Artikel „Bewegungslehre" Abschnitt 8), indem man die Beschleunigung zweimal nach der Zeit integriert. Es ist:

$$\int_0^\tau w_c d\tau = 2 g \omega \cos \varphi \int_0^\tau \tau d\tau = g \tau^2 \omega \cos \varphi$$

und wenn wir noch einmal integrieren und die elementaren Integrationsformel

$$\int_0^\tau \tau^2 d\tau = \frac{1}{3} \tau^3$$

berücksichtigen, folgt Gleichung (118).

Die Gleichung 118) ließe sich auch ohne „höhere Mathematik" in ähnlicher Weise durch eine Summierung herleiten, wie in

der „Bewegungslehre“ (Abschnitt 8) der bei gleichförmiger Beschleunigung zurückgelegte Weg hergeleitet wurde.

Wir behandeln schließlich noch die freie Schwingung eines mathematischen Pendels unter Berücksichtigung der Erddrehung. Wir wollen die Schwingungsamplitude so klein annehmen, daß die Geschwindigkeitsrichtung v fortwährend nahezu horizontal ist. Wir erhalten dann wie beim horizontalen Wurf für die Coriolissche Kraft die Formel 112). Ihre Richtung steht normal auf der Schwingungsebene des Pendels und sucht diese entgegengesetzt der Erddrehung zu drehen. Wir können durch folgende rohe Betrachtung uns plausibel machen, um welchen Winkel die Schwingungsebene des Pendels sich relativ zur Erde in 24 Stunden dreht. Wenn das Pendel sich am Nordpol befände, und die Schwingungsebene etwa am Anfange der Zeit dem Nullmeridian parallel wäre, so würde wegen des Trägheitsgesetzes die Schwingungsebene des Pendels ihre Richtung im Raume (d. h. relativ zum Fundamentalsystem) beibehalten, die Erde sich aber unter dem Pendel in 24 Stunden um 360° herumdrehen, so daß nach dieser Zeit das Pendel wieder im Nullmeridian schwingt. Die Schwingungsebene des Pendels hat sich also in 24 Stunden unter dem Einflusse der Coriolisschen Kraft um 360° gedreht. Nach Gleichung 112) wird nun die Coriolissche Kraft, in je niedere Breiten φ wir kommen, immer kleiner und unter der geographischen Breite φ verhält sie sich zu ihrem Wert am Nordpol wie $\sin \varphi : 1$; es ist daher plausibel, daß auch der Winkel, um den durch diese Kraft die Schwingungsebene des Pendels gedreht wird, im selben Verhältnis verkleinert wird. Wir erhalten so für den Winkel α, um den sich die Schwingungsebene eines Pendels in der geographischen Breite φ in 24 Stunden relativ zur Erde dreht:

$$\alpha = 360^0 \sin \varphi \quad \ldots\ldots\ldots 119)$$

Diese Beziehung wurde durch den bekannten Foucaultschen Pendelversnch experimentell bestätigt.

Eine exakte Behandlung des Foucaultschen Pendels, wie überhaupt der in diesen Abschnitt besprochenen Erscheinungen findet man besonders gut in L. Boltzmann Prinzipe der Mechanik II. Band.

Literatur. *Außer der allgemeinen Literatur zur Mechanik (vgl. den Artikel „Bewegungslehre“) kommt in Betracht:* ***J. Perry,*** *Drehkreisel. Leipzig 1904. (Populäre Darstellung).* — ***Klein und Sommerfeld,*** *Ueber die Theorie des Kreisels. Leipzig 1897 bis 1910. (Mit zahlreichen Literaturangaben, auch über die Anwendungen des Kreisels. Erfordert Kenntnis der höheren Mathematik).* — ***Streintz,*** *Die physikalischen Grundlagen der Mechanik. Leipzig. Behandelt die prinzipiellen Fragen.*

Ph. Frank.

Drehung der Polarisationsebene.

1. Experimentelle und theoretische Definition des Vorgangs der Drehung der Polarisationsebene. 2. Drehung der Polarisationsebene durch lineare Polarisation: a) Durchgang durch isotrope Körper. b) Reflexion an gewöhnlichen Kristallen. c) Durchgang durch gewöhnliche Kristalle. 3. Drehung der Polarisationsebene durch zirkulare Polarisation: a) Magnetische Drehung bei der Reflexion (Kerr-Effekt). b) Magnetische Drehung beim Durchgang (Faraday-Effekt): α) Physikalische Gesetzmäßigkeiten. β) Beziehungen zur chemischen Konstitution. c) Natürliche Drehung beim Durchgang durch optisch-aktive Kristalle: α) Physikalische Gesetzmäßigkeiten. β) Beziehungen zum kristallographischen Aufbau. Gewendete Formen, Drehspiegelung, Versuch von Reusch. d) Natürliche Drehung beim Durchgang durch optisch-aktive isotrope Körper: α) Auftreten der Drehung bei organischen Körpern: $\alpha\alpha$) Asymmetrisches Kohlenstoffatom. $\beta\beta$) Racemverbindungen und ihre Spaltung, intramolekulare Kompensation und Molekülasymmetrie. β) Auftreten der Drehung bei anorganischen Körpern. γ) Betrag der Drehung (spezifisches und molekulares Drehungsvermögen, Saccharimetrie, Mutarotation).

1. Experimentelle und theoretische Definition des Vorgangs der Drehung der Polarisationsebene (vgl. dazu den Artikel „Lichtpolarisation“). Läßt man einen gewöhnlichen Lichtstrahl L (Fig. 1) durch ein sogenanntes Nicolsches Prisma N_1 (den Polarisator) hindurchtreten, welches aus zwei in bestimmter Weise begrenzten und zusammengekitteten Kalkspatstücken besteht, so zeigt das austretende Licht besondere Eigentümlichkeiten. Der Strahl falle auf ein zweites derartiges Prisma (den Analysator), wobei die seitlichen Kanten beider Prismen einander parallel sein mögen. Dreht man nun das zweite Prisma um den Lichtstrahl L_1 als Achse, derart, daß der Einfallswinkel konstant bleibt, so verändert sich die Intensität des aus dem zweiten Prisma austretenden Strahls L_2. Die Intensität hat ein Maximum, wenn die Ebenen S_1Q_1 und S_2Q_2 parallel sind (bei parallelen Nicols). Dies tritt bei der Drehung des Einfallslotes N um L_1 zweimal, bei zwei um 180° in bezug auf diese Rotation voneinander verschiedenen Lagen ein. Die Intensität hat ein Minimum, und zwar ist sie gleich Null, es erfolgt Auslöschung in den beiden Stellungen des Prismas, welche

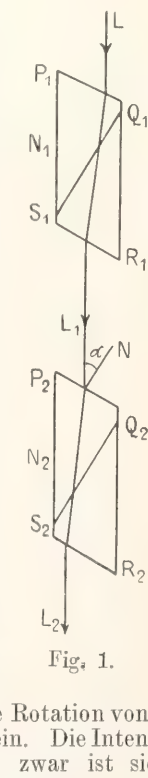


Fig. 1.

eintreten, wenn man N um L_1 als Achse um 90° aus der Lage der parallelen Nicols herausdreht. Diese zweite, ebenfalls zweimal vorkommende Hauptstellung der Nicols zueinander wird als die der gekreuzten Nicols bezeichnet. Man nennt den Strahl L_1 polarisiert, um ihn von einem gewöhnlichen Lichtstrahl zu unterscheiden. Sein Verhalten gegenüber dem zweiten Nicol zeigt, daß seine Beschaffenheit bezüglich der verschiedenen Ebenen des Ebenenbüschels, welches ihn zur Achse hat, nicht mehr die gleiche ist. Dieser an sich rein geometrische, experimentelle Befund wird nun von der herrschenden Theorie des Lichtes, der elektro-magnetischen, in folgender Weise interpretiert (s. den Artikel „Strahlende Aetherenergie").

Die genannte Theorie nimmt an, daß an jedem von Licht erfüllten Punkte des leeren Raumes oder auch eines materiellen Körpers in jedem Augenblicke eine elektrische Kraft von bestimmter Größe und Richtung vorhanden sei, die im Laufe der Zeit außerordentlich schnell wechselt. Gleichzeitig mit dieser existiert an dem gleichen Orte auch eine schnell wechselnde magnetische Kraft. Beide stehen in jedem Augenblicke aufeinander und auf der Richtung des Strahles senkrecht. Die Besonderheit eines durch ein Nicolsches Prisma polarisierten Lichtstrahls soll nun darin bestehen, daß an einem bestimmten Punkte die elektrische Kraft zwar ihre Größe und ihr Vorzeichen, nicht aber ihre Richtung im Laufe der Zeit periodisch ändert. Das gleiche gilt dann auch von der magnetischen Kraft. Trägt man die elektrische und die magnetische Kraft in dem betrachteten Punkte P als Vektoren auf (Fig. 2), so bilden elektrische, magnetische Kraft und Strahlrichtung ein rechtwinkliges Koordinatensystem, und zwar sind die drei Richtungen in der eben erwähnten Reihenfolge die Achsen eines rechtshändigen Systems; d. h. sie liegen, wie es Figur 2 zeigt, zueinander stets wie die drei ersten Finger der gespreizten rechten Hand. Die Endpunkte der Vektoren elektrische und magnetische Kraft erfüllen mit den Lagen, die sie im Laufe der Zeit einnehmen, je eine gerade Linie. Man pflegt daher die unter diesem elektromagnetischen Bilde dargestellte Art von polarisiertem Licht als linear-polarisiertes zu bezeichnen. Von den Richtungen rund um den Strahl sind, wie es nach dem Verhalten des Strahls L_1 (Fig. 1) sein muß, zwei Richtungen (und die um 180° gegen sie gedrehten) als solche der elektrischen und der magnetischen Kraft vor den übrigen ausgezeichnet. Die durch den Strahl und die magnetische Kraft bestimmte Ebene heißt die Polarisationsebene des Lichtstrahls. Die Lage der Polarisationsebene in einem linear-polarisierten Strahl ist experimentell durch sein Verhalten bei der Reflexion definiert. Fällt ein solcher unter einem Winkel von 57°, dem sogenannten Polarisationswinkel, auf einen unbelegten Glasspiegel vom Brechungsexponenten 1,53, so kann man durch Drehen des Spiegels um den Strahl als Achse erreichen, daß der reflektierte Strahl verschwindet. Die durch diese Stellung festgelegte Einfallsebene steht senkrecht zur Polarisationsebene. In den meisten uns hier interessierenden Fällen genügt es indes, den Winkel zwischen den Polarisationsebenen zweier paralleler Strahlen zu kennen. Dieser ergibt sich leicht mit Hilfe eines Nicolschen Prismas. Wir lassen dazu den ersten Strahl kantenparallel auf das Prisma fallen und drehen es so um den Strahl als Achse, daß Auslöschung eintritt. Fällt jetzt der zweite Strahl auf, so werden wir das Prisma um einen bestimmten Winkel um den Strahl herum nachdrehen müssen, bis wir wieder Dunkelheit erhalten. Dieser Winkel ist offenbar gleich demjenigen der Polarisationsebenen der beiden Strahlen. Die Gesamtheit der in einem bestimmten Strahle möglichen Lagen der Polarisationsebene ist durch das Ebenenbüschel gegeben, das den Strahl zur Achse hat. Bei gegebener Strahlrichtung bleibt also für die Polarisationsebene nur noch ein Grad von Freiheit übrig, und die verschiedenen möglichen Lagen der Polarisationsebene können durch eine Drehung um den Strahl ineinander übergeführt werden.

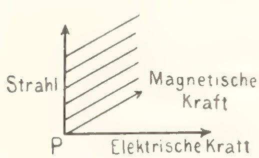


Fig. 2.

Das ist zunächst eine rein geometrische Betrachtung. Es entsteht nun die Frage, ob in der Natur Vorgänge bekannt sind, bei denen in der Tat eine Drehung der Polarisationsebene erfolgt. Solcher Vorgänge gibt es eine ganze Reihe.

Wenn wir uns überlegen, wo wir derartige Erscheinungen etwa zu erwarten haben werden, so stoßen wir auf eine eigentümliche Schwierigkeit. Denken wir uns, daß sich ein linear-polarisierter Strahl in irgendeinem homogenen Medium fortpflanzt und blicken wir dem ankommenden Strahle entgegen (s. Fig. 3). Die Polarisationsebene im Punkte P_1 stehe senkrecht auf der Ebene des Papiers, was wir stets einrichten können, da diese letztere keine physikalische Bedeutung hat. Dann wäre zunächst denkbar, daß die Polarisationsebene des Lichtes

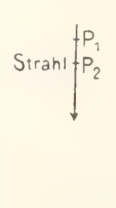


Fig. 3.

in P_2 entweder noch senkrecht zum Papiere steht oder um einen gewissen Winkel α nach rechts oder links gegen die ursprüngliche Richtung gedreht ist. Besitzt nun das Medium keine besondere Art von innerlicher Asymmetrie, so ist kein Grund dafür einzusehen, warum die Drehung gerade nach rechts oder gerade nach links erfolgen sollte. Es ist somit überhaupt kein zureichender Grund für eine Drehung der Polarisationsebene vorhanden. Wir sehen also, daß die Drehung der Polarisationsebene bei der geradlinigen Fortpflanzung des Lichtes in einem homogenen Medium überhaupt keine allgemeine Erscheinung sein, sondern nur einer bestimmten Klasse ausgezeichneter Medien zukommen kann. So ist es auch in der Tat, und man pflegt die verhältnismäßig recht seltenen Medien, deren besondere Natur eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes bedingt, als natürlich-aktive Körper zu bezeichnen. Außerdem aber kann man auch allen übrigen Medien sozusagen von außen mit Hilfe eines Magnetfeldes unter Störung der Symmetrieverhältnisse des Mediums eine Drehung der Polarisationsebene aufzwingen, die man magnetische Drehung nennt.

2. Drehung der Polarisationsebene durch lineare Polarisation. 2a) Durchgang durch isotrope Körper (vgl. die Artikel „Lichtreflexion" und „Lichtbrechung"). Die Bedingungen für die Bevorzugung einer bestimmten Drehungsrichtung, die bei der Fortpflanzung innerhalb eines homogenen Mediums so schwer eintreten, sind dagegen in der Regel erfüllt, wenn es sich um den Uebergang des Lichtes über die Grenzen zweier Medien bei der Brechung oder Reflexion handelt. Wir setzen beide Medien zunächst als isotrop voraus. Es handle sich etwa um Glas und Luft. Worin diese Bevorzugung besteht, können wir uns auch hier wieder durch eine einfache geometrische Betrachtung klarmachen. In Figur 4 haben P_1, P_2, die gleiche Bedeutung wie früher in Figur 3. B bezeichnet die Stellung des Beobachters. Durch P_2 aber möge eine Ebene E hindurchgehen (ihr Schnitt mit der Ebene des Papiers sei E_1 E_2), welche das Medium I vom Brechungsexponenten n_1 vom Medium II mit dem Brechungsexponenten n_2 trennt. Das Lot N auf der Ebene E kann dann noch irgendeine der von P_2 ausgehenden Geraden sein, welche in die durch $P_2 \perp E_1 E_2$ gelegte Ebene fallen. Legen wir jetzt durch P_1P_2B eine Ebene senkrecht zu derjenigen des Papiers, so werden die beiden Halbräume zur Rechten und zur Linken von P_1P_2B nicht mehr symmetrisch in bezug auf diese Ebene sein, insofern die Spur der Ebene E in der Papierebene mit P_1P_2 in dem einen Halbraum einen stumpfen Winkel $E_1P_2P_1$, in dem anderen Halbraum einen spitzen Winkel $P_1P_2E_2$ bildet. Soweit sich der Einfluß der Grenzfläche physikalisch bemerkbar macht, wird dann einer Drehung der Polarisationsebene in bestimmtem Sinne kein Symmetriegrund mehr entgegenstehen; d. h. im reflektierten und gebrochenen Strahl braucht also die Polarisationsebene nicht mehr senkrecht zur Ebene des Papiers zu stehen. Allerdings ändert bei der Reflexion und Brechung auch der Strahl, die von uns angenommene Drehungsachse der Polarisationsebenen, seine Richtung, und es wird infolgedessen schwierig zu definieren, was man in einem solchen Falle eigentlich unter Drehung der Polarisationsebene zu verstehen hat. Immerhin besitzen wir ein System von Formeln, welches uns ganz allgemein gestattet, für den Fall, daß zwei durchsichtige isotrope Körper aneinander grenzen, die Lage der Polarisationsebene im reflektierten und gebrochenen Strahle eindeutig und der Erfahrung entsprechend anzugeben, wenn ihre Richtung im einfallenden Strahle (natürlich daneben auch die Richtung des Strahles selbst) gegeben ist. Dieses Formelsystem soll hier nicht ausführlich angegeben werden. Man findet es in den Lehrbüchern der Optik. Wir wollen hier nur einige vom Standpunkte der Drehung der Polarisationsebene aus besonders charakteristische Spezialfälle behandeln.

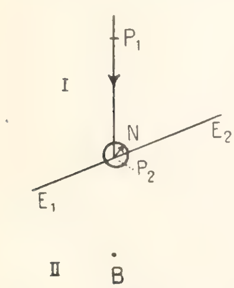


Fig. 4.

Daß bei der Reflexion und Brechung Aenderungen des Winkels der Polarisationsebene gegen die Einfallsebene stattfinden, folgt schon aus den Grundtatsachen der Erzeugung polarisierten Lichtes durch diese beiden Phänomene. Trifft natürliches Licht unter dem Polarisationswinkel aus Luft auf eine Glasplatte, so ist der gebrochene Strahl teilweise senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, der reflektierte hingegen vollständig in der Einfallsebene. Dies wird so erklärt, daß das natürliche Licht als ein Gemisch aus gleichen Teilen von Licht angesehen werden kann, das in der Einfallsebene und senkrecht zu ihr polarisiert ist, und daß jede dieser beiden Lichtarten einen verschiedenen Reflexionskoeffizienten besitzt. Ist nun das einfallende Licht tatsächlich linear-polarisiertes von der angegebenen Beschaffenheit, so steht die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes unter einem Winkel von 45° gegen die Einfallsebene.

Das reflektierte Licht wird auch jetzt vollständig in der Einfallsebene polarisiert sein, d. h. es hat also diesmal eine Drehung der Polarisationsebene bei der Reflexion stattgefunden. Natürlich könnte man dies Resultat auch mit Hilfe der oben erwähnten Formeln ableiten.

Während hier die Drehungserscheinung durch Aenderung der Strahlrichtung kompliziert wird, gibt es bei der Brechung Fälle von Drehung der Polarisationsebene, in denen der Strahl seine Richtung beibehält.

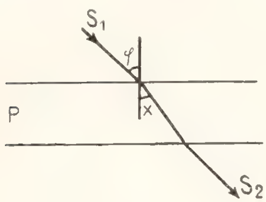


Fig. 5.

Es sei (Fig. 5) P eine planparallele Glasplatte in Luft, auf welche ein linear-polarisierter Strahl S_1 unter dem Einfallswinkel φ auffällt, χ der nach dem Snelliusschen Gesetz aus dem Brechungsexponenten $n = \frac{\sin\varphi}{\sin\chi}$ zu berechnende Brechungswinkel. Der aus der Platte austretende Strahl S_2 ist dem einfallenden parallel, und wir können deshalb hier wieder von einer Drehung der Polarisationsebene auch im strengen Sinne sprechen. Wie bereits erwähnt, wird die in der Einfallsebene polarisierte Komponente am Glase stärker reflektiert als die senkrecht dazu polarisierte; das gleiche gilt für die zweite Reflexion an Luft in Glas. Im Strahl S_2 wird daher der senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Anteil stärker sein als in S_1. Die Polarisationsebene hat sich also in dem Sinne gedreht, daß der im ersten Quadranten liegende Winkel derselben mit der Ebene des Papiers größer geworden ist.

Man kann dieses Resultat auch leicht quantitativ mit Hilfe von Formeln des erwähnten Systems herleiten. Sei E_p die Amplitude der in der Einfallsebene liegenden Komponente der elektrischen Kraft, E_s die Amplitude der senkrecht zur Einfallsebene liegenden Komponente derselben. Dann sind, wenn φ und χ allgemein den Einfalls- und Brechungswinkel bezeichnen, die Amplituden nach dem Uebergang über die Grenze der beiden Medien nach den sogenannten Fresnelschen Reflexionsformeln:

$$D_p = E_p \frac{2\sin\chi\cos\varphi}{\sin(\varphi+\chi)\cos(\varphi-\chi)};$$

$$D_s = E_s \frac{2\sin\chi\cos\varphi}{\sin(\varphi+\chi)}; \quad \frac{D_s}{D_p} = \frac{E_s}{E_p}\cos(\varphi-\chi)$$

also nach dem Uebergang über die Grenzfläche Glas—Luft, wo φ und χ ihre Rollen vertauschen:

$$\frac{D_s'}{D_p'} = \frac{E_s}{E_p}\cos(\varphi-\chi)\cos(\varphi-\chi) = \frac{E_s}{E_p}\cos^2(\varphi-\chi).$$

Da $\cos^2(\varphi-\chi)$ notwendig, außer bei senkrechter Inzidenz, <1, so ist hiernach also im Strahle S_2 die elektrische Kraft mehr nach der Einfallsebene zu geneigt als im Strahle S_1; die der Polarisationsebene entsprechende magnetische Karft hingegen ist stärker gegen die Einfallsebene aufgerichtet, so daß wir das vorher durch qualitative Betrachtung gewonnene Resultat wiederfinden.

Die Fälle, in denen die beiden Medien, über deren Grenze das Licht geht, nicht beide durchsichtig sind, gehören nicht hierher. Denn dabei bleibt einfallendes linear-polarisiertes Licht im allgemeinen überhaupt nicht linear, sondern wird infolge eintretender Phasenverschiebung elliptisch-polarisiert; d. h. das Verhalten des Strahls bezüglich der verschiedenen zu ihm senkrechten Richtungen ist ein solches, als ob die Endpunkte des Vektors elektrische Kraft den Umfang einer Ellipse durchliefen. Es versteht sich, daß das geradlinig-polarisierte Licht den Spezialfall des elliptisch-polarisierten darstellt, in welchem die kleine Achse der Ellipse auf Null zusammenschrumpft. Auch bei der Reflexion an der Grenze zweier durchsichtiger Medien kann der lineare Charakter des einfallenden polarisierten Lichtes in gewissen Fällen zugunsten der allgemeineren elliptischen Form verloren gehen. Dies ist der Fall, wenn die Trennungsfläche infolge von Uebergangsschichten keine scharfe Grenze darstellt oder bei Totalreflexion.

2b) Reflexion an gewöhnlichen Kristallen (vgl. auch den Artikel „Doppelbrechung"). Dagegen bleibt an der Grenze eines durchsichtigen isotropen Körpers (der Luft) und eines durchsichtigen anisotropen Körpers (eines Kristalls) der lineare Charakter des Lichtes sowohl bei der Reflexion wie bei der Brechung erhalten. Die Lage der Polarisationsebene im reflektierten und gebrochenen Strahle (es sind bei der Brechung wegen der Doppelbrechung der Kristalle hier im allgemeinen zwei Strahlen, der ordentliche und der außerordentliche, zu unterscheiden) kann wieder aus der Beschaffenheit des einfallenden Strahles mit Hilfe von Formeln, die eine Verallgemeinerung der auf S. 1117 erwähnten sind, erschlossen werden. Während ein linear-polarisierter Strahl, der senkrecht aus Luft auf einen isotropen Körper auffällt, aus Symmetriegründen bei der Reflexion keine Drehung der Polarisationsebene erfährt, weil dann die auf S. 1117 gemachte Unterscheidung zwischen dem Halbraum mit stumpfem und spitzem Winkel ihre Bedeutung verliert, kann eine Drehung bei der Reflexion an Kristallen auch bei normaler Inzidenz eintreten. Die Anisotropie des Kristalls stellt nämlich ein Moment dar, welches die allseitige Symmetrie um einen senkrecht auf eine Grenzfläche fallenden Strahl herum aufhebt. Sei (Fig. 6) E_1E_2 in der Ebene des

Papiers die Spur der ebenen Grenzfläche zwischen Luft und einem einachsigen Kristall, J_1J_2 die Richtung des einfallenden Strahls, A die in die Papierebene fallende Richtung der optischen Achse. Die Ebene des Papiers ist dann ein Hauptschnitt des Kristalls. Die durch J_1J_2 gelegte Polarisationsebene des einfallenden Strahles wird im allgemeinen den Raum in zwei Halbräume teilen, derart daß der Strahl in Luft mit der Richtung der optischen Achse in dem einen Halbraum einen spitzen Winkel α_1, in dem anderen einen stumpfen Winkel α_2 bildet. Die Drehungen in diese beiden Halbräume hinein sind also nicht mehr untereinander gleichwertige Vorgänge, und es kann also sehr wohl eine Drehung in dem einen oder anderen Sinne bei der Reflexion stattfinden. Gewisse Sonderfälle nehmen indes eine Ausnahmestellung ein. Ist z. B. $\alpha_1 = 0$ und damit $\alpha_2 = 180^0$, d. h. fällt die optische Achse mit dem Einfallslote und bei senkrechter Inzidenz also auch mit dem einfallenden Strahle zusammen, so ist aus Symmetriegründen wieder keine Drehung möglich. Experimentell ist die besprochene Drehung der Polarisationsebene bei normaler Reflexion an Kristallen von Sénarmont nachgewiesen worden. Dabei bediente er sich eines Kunstgriffes von Fizeau, welcher gestattet den normal reflektierten Strahl aufzufangen, ohne den einfallenden abzuhalten. Ein linear-polarisierter Lichtstrahl AB (Fig. 7) wird von der Glasplatte ST nach einer zweiten Glasplatte KL reflektiert und von der letzteren normal reflektiert. Der reflektierte Strahl CM fällt auf ein Nicol N, welches auf Auslöschung eingestellt ist. Legt man nun eine Kristallplatte eines einachsigen Kristalls auf die Glasplatte KL und steht die Polarisationsebene nicht gerade im oder senkrecht zum Hauptschnitt der Kristallplatte, so erscheint das früher ausgelöschte Bild wieder und kann durch eine Drehung des Nicols um einige Grade neuerdings ausgelöscht werden. Daß die Beträge der Drehung dem Formelsystem der Kristalloptik entsprechen, wies später Cornu nach.

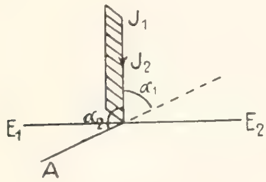


Fig. 6.

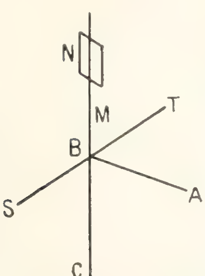


Fig. 7.

Die obige Betrachtung über die geometrische Möglichkeit der Drehung der Polarisationsebene bei normaler Inzidenz kann durch eine mehr ins einzelne gehende physikalische Bemerkung ergänzt werden. Wir hatten gesehen (s. oben S. 1117), daß bei der Reflexion an einem isotropen Körper die in der Einfallsebene polarisierte und die senkrecht dazu polarisierte Welle einen verschiedenen Reflexionskoeffizienten besitzen. In analoger Weise besitzen bei der Kristallreflexion die beiden im Hauptschnitt und senkrecht dazu polarisierten Wellen verschiedene Reflexionskoeffizienten, und die verschiedenartige Schwächung der in den beiden ausgezeichneten Ebenen polarisierten Komponenten der einfallenden Welle bedingt natürlich auch hier nach der Reflexion eine Drehung des Winkels der Polarisationsebene mit einer ausgezeichneten Ebene, etwa dem Hauptschnitt.

2c) Durchgang durch gewöhnliche Kristalle (vgl. auch die Artikel „Doppelbrechung“ und „Kristalloptik“). Wir wenden uns zur Brechung an der Grenze kristallinischer Medien. Auch hier ist wie bei isotropen Körpern der interessanteste Fall derjenige der Brechung an einer planparallelen Platte. Wir führen hier nur zwei charakteristische Spezialfälle an, in deren einem nach dem Durchgang der ordentliche und der außerordentliche Strahl sich wieder miteinander zusammensetzen, im anderen nicht.

I. Ein schmales Lichtbündel S (Fig. 8) falle senkrecht auf eine Kalkspatplatte, deren optische Achse A weder senkrecht noch parallel zur Grenzfläche sei. Dann geht der ordentliche Strahl S_1 unabgelenkt durch die Platte hindurch und ist im Hauptschnitt polarisiert; der außerordentliche Strahl hingegen ist senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert. Bei dem ordentlichen Strahle kann man nun, da die Strahlrichtung unverändert ist, von einer Drehung der Polarisationsebene in strengem Sinne sprechen. Beseitigt man den außerordentlichen Strahl S_2, was leicht, z. B. durch Abblenden, zu bewerkstelligen ist, so tritt aus der Kalkspatplatte nur ein einziger linear polarisierter Strahl der gleichen Richtung wie der einfallende aus, dessen Polarisationsebene gegen die des ursprünglichen um einen bestimmten Winkel gedreht ist. Die Größe dieser Drehung ist offenbar gleich dem Winkel zwischen der Ebene des Hauptschnittes und der Polarisationsebene des ursprünglichen Strahls. Dieser Winkel kann beliebige Werte zwischen 0^0

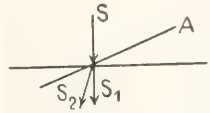


Fig. 8.

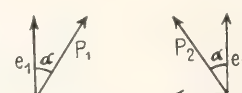


Fig. 9.

und 90° haben. Je größer er ist, desto kleiner ist die Intensität des durchgehenden ordentlichen Strahls, weil für ihn nur die in Richtung des Hauptschnittes liegende magnetische Komponente des einfallenden Strahls in Betracht kommt. Die Größe der Drehung ist, wie aus dem Gesagten unmittelbar folgt, hier unabhängig von der Dicke der Kristallplatte, was diese Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene beim Durchgang sehr wesentlich von denjenigen Durchgangserscheinungen unterscheidet, die wir später noch kennen lernen werden.

II. Es falle (Fig. 8) die Kristallachse A in die Grenzebene; dann wird weder der ordentliche noch der außerordentliche Strahl abgelenkt. Die Strahlen treten also zusammen in der gleichen Richtung aus und setzen sich zu einem einzigen zusammen. Aber wegen ihrer ungleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Kristall haben sie eine Phasenverschiebung gegeneinander erlitten, und die beiden zueinander senkrechten Strahlen setzen sich daher im allgemeinen gar nicht mehr zu einem linearen, sondern zu einem elliptisch polarisierten zusammen. Nur in Ausnahmefällen, wenn nämlich der Gangunterschied der Strahlen im Kristall ein Vielfaches einer halben Wellenlänge beträgt, ist das austretende Licht linear. Ist der Gangunterschied ein gerades Vielfaches einer Halbwellenlänge, so stimmt die Polarisationsebene des austretenden mit der des eintretenden Strahles überein, ein Fall, der also hier nicht interessiert. Anders dagegen liegen die Dinge, wenn er ein ungerades Vielfaches einer Halbwellenlänge $\left(\frac{\lambda}{2}, \frac{3}{2}\lambda \text{ usw.}\right)$ ist. Sei P_1 (Fig. 9) nach Lage und Größe ein Maximalwert des Polarisationsvektors, d. h. des Durchschnitts der Polarisationsebene mit einer zum Strahl senkrechten Ebene, vor Eintritt in den Kristall. Der Polarisationsvektor fällt nach dem früheren (s. oben S. 1116) offenbar mit dem Vektor magnetische Kraft zusammen. Seien o_1 und e_1 die Komponenten des Polarisationsvektors im Hauptschnitt und senkrecht dazu; dann wird, sofern der Gangunterschied eine Halbwellenlänge beträgt, nach dem Austritt aus dem Kristall dem nach Richtung und Größe dem Werte e_1 gleichen Wert e_2 jetzt der Vektor o_2 von der gleichen Größe aber der entgegengesetzten Richtung wie o_1 entsprechen. e_2 und o_2 setzen sich zu einem linearen Strahle P_2 zusammen, der mit P_1 einen Winkel 2α, symmetrisch zur Polarisationsebene des außerordentlichen Strahles, bildet, wenn α den spitzen Winkel zwischen dieser letzteren und der des eintretenden Lichtes bezeichnet. Bringt man also ein solches Kristallblättchen zwischen gekreuzte Nicols und beleuchtet mit einer geeigneten Farbe, (nämlich einer solchen, für welche der Gangunterschied ein ungerades Vielfaches einer Halbwellenlänge ist), so klärt sich das Gesichtsfeld auf, und es tritt erst wieder Auslöschung nach einer Drehung des Analysators um 2α ein.

3. **Drehung der Polarisationsebene durch zirkulare Polarisation.** 3a) Magnetische Drehung bei der Reflexion. Kerr-Effekt (vgl. auch den Artikel „Magnetooptik"). Eine Vorzugsrichtung, wie die optische Achse sie in einem einachsigen Kristall darstellt, kann man künstlich in isotropen Substanzen durch Magnetisierung derselben schaffen (s. oben S. 1117). Allerdings machen sich Wirkungen hiervon auf die Lage der Polarisationsebene bei der Reflexion, die wir ebenso wie vorher bei den Kristallen auch hier zuerst behandeln wollen, nur an sehr stark magnetischen Substanzen, insbesondere den drei in diesem Sinne ausgezeichneten Metallen, Eisen, Nickel und Kobalt, geltend. Die drei genannten Körper sind stark absorbierend, und man sollte daher nach S. 1118 erwarten, daß das von ihnen reflektierte Licht, auch wenn es beim Auftreffen linear-polarisiert ist, nach der Reflexion im allgemeinen elliptisch sein wird. Aber es hat sich herausgestellt, daß das Verhältnis der kleinen zur großen Achse der Ellipse in dem uns hier vor allem angehenden Falle der normalen Inzidenz jedenfalls einen so geringen Betrag hat, daß man das zurückgeworfene Licht praktisch als linear-polarisiert ansehen kann. Der Einfluß der Magnetisierung auf die Beschaffenheit des reflektierten Lichtes ist von Kerr entdeckt worden und wird daher als Kerr-Effekt bezeichnet. Läßt man Licht senkrecht auf einen magnetischen Spiegel fallen, so tritt im allgemeinen gerade wie beim Auftreffen auf einen optisch anisotropen Kristall eine Drehung der Polarisationsebene ein. Ihr Betrag hängt von der Richtung und Stärke des Magnetfeldes ab. Die Erfahrungen, über den Einfluß beider Umstände kann man nach du Bois dahin zusammenfassen, daß die Rotation der dem einfallenden Strahle parallelen Komponente der Magnetisierung proportional ist. Es tritt also überhaupt keine Drehung ein, wenn die Richtung der magnetischen Kraftlinien, resp. der Magnetisierungslinien in die Ebene des Spiegels fällt. Wie die Magnetisierung im Gegensatz zur Feldstärke einen Grenzwert aufweist, so tut dies auch die magnetische Drehung der Polarisationsebene bei der Reflexion. Für eine Feldstärke von 20000 Gauß ist z. B. nach Kundt für Eisen praktisch der Grenzwert der Drehung mit 0,66° erreicht. Ist J die Intensität der Magnetisierung, ε der Drehungswinkel und bedeutet (J,N) den spitzen Winkel zwischen der Normale zum Spiegel und der Richtung der Magnetisierung (Fig. 10), so wird also nach du Bois:

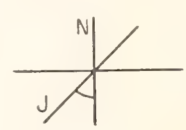


Fig. 10.

$$\varepsilon = KJ \cos(J,N).$$

Die in dieser Gleichung auftretende Konstante wird die Kerrsche Konstante genannt.

Blicken wir auf den Spiegel und vergleichen die Lage der Polarisationsebene des

reflektierten und des einfallenden Lichts, so kann die eingetretene Drehung entweder im Sinne des Uhrzeigers oder im entgegengesetzten erfolgt sein. Es fragt sich nun, welche Art von Drehung in irgendeinem besonderen Falle (gegebenes Spiegelmaterial und gegebenes Magnetfeld) eintritt und von welchen Umständen der Drehungssinn abhängt. Um hierüber Klarheit zu erhalten, müssen wir etwas auf die Symmetrieverhältnisse innerhalb eines magnetisierten Mediums eingehen. Da fällt vor allem auf, daß der Kerr-Effekt auch eintritt, wenn bei normaler Inzidenz die magnetischen Kraftresp. Magnetisierungslinien senkrecht auf der Grenzfläche stehen, ja daß sogar die dem Strahl parallele Komponente der Magnetisierung allein für den Effekt maßgebend ist. Dies steht in einem auffälligen Gegensatz zu der sonst analogen, vorher besprochenen Erscheinung der Drehung bei der Reflexion an Kristallen. Denn dort ist keine Drehung vorhanden, wenn die optische Achse, die wir zunächst als ein der Richtung der Magnetisierungslinien gleichwertiges Element der Asymmetrie betrachtet hatten, bei normaler Inzidenz dem einfallenden Strahle parallel wird. Dieser Gegensatz hängt mit dem verschiedenen geometrischen Charakter der optischen Achse eines Kristalles und demjenigen einer Magnetisierungslinie zusammen. Die erstere gibt lediglich eine bestimmte Richtung im Raume an, diejenige Richtung nämlich, in welcher sich der ordentliche und der außerordentliche Strahl mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen (wobei die beiden zueinander entgegengesetzten Richtungen der optischen Achse einander gleichwertig sind). Eine magnetische Kraft- resp. Magnetisierungslinie hingegen gibt allerdings auch eine Richtung an, diejenige nämlich, in welcher ein isolierter magnetischer Nordpol im Felde getrieben wird; zugleich aber ist dieser Richtung ein bestimmter Drehungssinn zugeordnet, nämlich der Umlaufssinn des zu der Magnetkraftlinie senkrechten Systems von elektrischen Kreisströmen, welche ein magnetisches Feld der in Frage stehenden Richtung erzeugen. Diese Ströme sind, wie dies Figur 11 andeutet, erfahrungsgemäß so gerichtet, daß ein Beobachter, welcher in Richtung der Kraft- resp. Magnetisierungslinie blickt, den Strom in jedem einzelnen Kreise in Richtung des Uhrzeigers verlaufen sieht. Es erscheint so geometrisch verständlich, daß der in Richtung der Magnetkraftlinien auftreffende Strahl eine Drehung in einem bestimmten Sinne erleidet. Man bezeichnet dabei die Drehung als positiv, wenn sie in dem gleichen Sinne erfolgt, in welchem die das Magnetfeld erzeugenden positiven Ströme fließen. Diese gesetzmäßige Zuordnung einer Drehung zu einer Richtung wird uns bei allen noch zu besprechenden Erscheinungen begegnen. Auch rein mechanisch (durch Torsion) läßt sich einem Medium ein solcher rotatorischer Charakter aufzwingen, der unter Umständen zu einer Drehung der Polarisationsebene (nach A. W. Ewell bei Gelatine) führen kann.

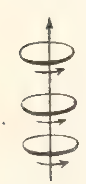


Fig. 11.

Beim Kerr-Effekt hat sich ergeben, daß die Drehung der Polarisationsebene für einen dem reflektierten Strahl entgegenblickenden Beobachter in entgegengesetztem Sinne erfolgt, je nachdem die zur reflektierenden Fläche normale Komponente der Magnetisierungslinie in die Luft oder in das magnetische Metall hineinweist. Da sich also der Drehungssinn zugleich mit der Magnetisierungslinie umkehrt, so erfolgt bei einem bestimmten Metall die Drehung stets entweder im Sinne oder im Gegensinne der magnetisierenden Ströme. Sie ist also im Sinne der obigen Definition entweder positiv oder negativ, und die Materialkonstante des Kerr-Effektes K hat daher ein bestimmtes Vorzeichen. Die Konstante K ist für Eisen, Nickel und Kobalt negativ, hingegen positiv für das Mineral Magnetit. Vollständig ist der Wert der Konstanten K indes erst durch Angabe der Wellenlänge des angewandten Lichtes bestimmt, da sie eine namentlich beim Eisen recht beträchtliche Dispersion besitzt. Diese ist in großen Spektralgebieten — beim Eisen, dem wichtigsten ferromagnetischen Material, sogar durchgehend — anomal; d. h. der absolute Betrag der Konstanten nimmt von Rot nach Violett zu ab. Du Bois hat für die vier oben genannten Substanzen die Werte der Konstanten K bei verschiedenen Wellenlängen zusammengestellt.

3b) Magnetische Drehung beim Durchgang. Faraday-Effekt (vgl. auch den Artikel „Magnetooptik"). *a*) Physikalische Gesetzmäßigkeiten. Die Unterschiede im Verhalten eines Kristalles und eines magnetisierten Metalles, die uns schon bei den Reflexionserscheinungen entgegengetreten waren (s. oben), werden noch auffälliger, wenn wir jetzt das in das Metall eindringende Licht verfolgen. Das ist wegen des außerordentlich starken Absorptionsvermögens der Metalle schwierig und erfordert die Herstellung sehr dünner Schichten. Diese gelang Kundt, indem er beispielsweise Eisen elektrolytisch auf Glasplatten niederschlug. Es wurde in der Tat eine Drehung der Polarisationsebene beobachtet, und zwar in demjenigen Sinne, in welchem die das magnetische Feld erzeugenden Kreisströme verlaufen, also nach der Definition im vorhergehenden Abschnitt eine positive Drehung. Da also auch hier wie beim Kerr-Effekt der Umdrehungssinn nur von der Richtung des

Magnetfeldes abhängt und derselbe ist, gleichgültig ob der Strahl in der Richtung oder entgegengesetzt zur Richtung der magnetischen Kraftlinien verläuft, so kann man den absoluten Betrag der Rotation vergrößern, indem man einen Strahl mehrfach durch Spiegelung durch das magnetisierte Medium hindurchschickt, ehe man nach seinem Austritt in die Luft die Lage seiner Polarisationsebene feststellt. Figur 12 deutet

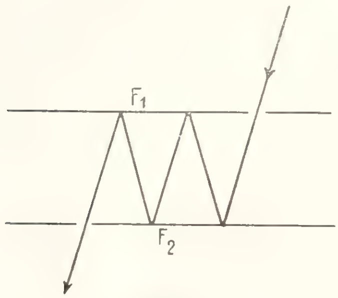


Fig. 12.

dies an. Das Verfahren ist zwar nicht beim Eisen, wo die Werte der Drehung an sich schon sehr große sind, wohl aber bei schwach drehenden Substanzen von Faraday, nach dem als Entdecker der ganzen Erscheinung sie als Faraday-Effekt bezeichnet wird, zur Vergrößerung der Drehung benutzt worden.

Der Faraday-Effekt ist wie der Kerr-Effekt der dem Strahle parallelen Komponente der Magnetisierung proportional. Er wächst außerdem im einfachen Verhältnis der im Metall durchlaufenen Strecke. Dies ist ein völlig anderes Verhalten, wie es der in einen durchsichtigen Kristall normal eindringende ordentliche Strahl zeigt (s. oben S. 1119). Somit ist, wenn Strahl und Magnetisierungslinien einander parallel sind, die Drehung[1] Ω für die Strecke l:

$$\Omega = \psi l J \cos(J, N),$$

wobei N jetzt die Strahlrichtung bezeichnet. Die Konstante ψ wird die Kundtsche Konstante genannt. Wegen des Sättigungswertes der Magnetisierung in den ferromagnetischen Materialien strebt auch die Drehung für eine gegebene Strecke mit wachsender Stärke des Magnetfeldes einem Grenzwerte zu. Die Dispersion ist bei Eisen, Nickel und Kobalt durchweg anomal. Die absoluten Werte der Drehung würden in starken Magnetfeldern bei einigermaßen beträchtlichen Längen ganz ungeheure sein. So berechnet sich nach Kundt die Drehung in 1 cm gesättigtem Eisen für rotes Licht zu rund 200000°! Dies legt die Vermutung nahe, daß ein beobachtbarer, wenn natürlich auch wegen der sehr viel kleineren erreichbaren Magnetisierung weit kleinerer Effekt auch bei anderen, para- wie diamagnetischen Substanzen, auftreten wird. Das ist in der Tat der Fall, und die Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene beim Durchgang durch magnetisierte Medien ist auch gar nicht an den ferromagnetischen Metallen, an denen sie wegen der Absorption schwierig zu untersuchen ist, entdeckt worden. Faraday, der die Erscheinung auf Grund theoretischer Betrachtungen vorausgesehen und gesucht hatte, hat sie an einem Stücke von blei- und borsäurehaltigem Glase aufgefunden. Sie läßt sich bei den festen und flüssigen, nicht zu stark absorbierenden Substanzen leicht mit Hilfe eines kräftigen Elektromagneten nachweisen, und nur bei den Gasen wird die Drehung so klein, daß dieser Nachweis besondere Hilfsmittel erfordert. Aber auch hier ist ihre Existenz von Kundt und Röntgen gezeigt worden. Die Abhängigkeit der Drehung von der durchlaufenen Strecke und der Intensität und Richtung der Magnetisierung ist bei den durchsichtigen Substanzen die gleiche wie bei den ferromagnetischen Metallen. Nur kann hier wegen der Konstanz der magnetischen Suszeptibilität bei den nicht gerade ferromagnetischen Substanzen die Drehung auch der magnetischen Feldstärke H proportional gesetzt werden, so daß man erhält

$$\Omega = \omega l H.$$

Die Konstante ω heißt die Verdetsche Konstante. Die enormen Werte der Drehung in Eisen, Nickel und Kobalt, auf die Längeneinheit berechnet, sind ausschließlich durch die außerordentlich hohe erreichbare Magnetisierung bedingt. Die absoluten Werte der Konstante ψ für die genannten drei Metalle stehen sogar denjenigen einer ganzen Reihe von Substanzen wie Wasser, Schwefelkohlenstoff und Faradays Glas nach.

Tiefer als die oben gegebene Betrachtung über die rein geometrische Möglichkeit der Erscheinung dringt eine speziellere optische Auffassung in das Wesen der magnetischen Drehung ein. Hiernach wird in einem magnetisierten Medium ein parallel den Kraftlinien eintretender linear-polarisierter Strahl in zwei entgegengesetzt zirkular-polarisierte von verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit zerlegt. Es läßt sich dann zeigen, daß sich diese beiden Strahlen beim Austritt aus dem Magnetfelde wieder zu einem linearen zusammensetzen, der aber nach rechts, d. h. für den dem Strahl entgegenblickenden

[1]) Ein Unterschied der Größe von ψ bei Umkehrung des Magnetfeldes kann eintreten, wenn die Substanz zugleich sehr stark natürlich-aktiv ist. Dies ist von G. Vieth für den kristallinisch-flüssigen Anisalamino-α-Methylzimtsäure-akt-amylester gezeigt worden.

Beobachter im Sinne des Uhrzeigers, oder nach links gegen die ursprüngliche Richtung gedreht ist, je nachdem die rechts- oder linkszirkular-polarisierte Welle die schnellere ist. In der Tat ist von verschiedenen Seiten (Righi, H. Becquerel, Cornu) nach einer Interferenzmethode gezeigt worden, daß ein rechts- und ein linkszirkularer Strahl in einem magnetisch erregten Faradayschen Glase verschiedene Geschwindigkeit besitzen.

Die Ungleichheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit weist nach der Resonanztheorie der Dispersion, die diese Erscheinung durch das mehr oder weniger starke Mitschwingen geladener Teilchen, namentlich von Elektronen und positiv geladenen Atomen des Körpers erklärt, zugleich auf eine etwas verschiedene Lage der Absorptionsmaxima für rechts- und linkszirkulares Licht (zirkularer Dichroismus) in magnetisierten Medien hin. Eine solche ist in der Tat vorhanden; es ist der sogenannte longitudinale inverse Zeeman-Effekt. Nach der durch die Erfahrung bestätigten Resonanztheorie erreichen ferner die Brechungsexponenten in unmittelbarer Nähe eines Absorptionsmaximums abnorm hohe Werte. Die Absorptionsmaxima für d- und l-Licht fallen aber wie erwähnt nicht zusammen, sondern entsprechen Perioden des Lichtes, die einerseits ein wenig größer, andererseits ein wenig kleiner sind als die Periode des Absorptionsmaximums im nichtmagnetisierten Medium. Figur 13 gibt schematisch den Gang des Absorptionsindex k und den des der Geschwindigkeit umgekehrt proportionalen Brechungsexponenten n für d- und l-Licht wieder. Man erkennt daraus, daß man beiderseits außerhalb der Linien des Zeemanschen Dupletts L_d und L_l eine abnorm hohe Drehung eines und desselben Vorzeichens und zwischen ihnen einen abnorm hohen Drehungswert des entgegengesetzten Vorzeichens zu erwarten hat. In der Tat haben Macaluso und Corbino bei Natriumdampf unmittelbar außerhalb der Linien des Dupletts außerordentlich stark positive Drehung, Zeeman innerhalb des Dupletts abnorm hohe negative Drehung gefunden. Auch an gewissen gefärbten Kristallen (Xenotim usw), die sich in Richtung der optischen Achse wie isotrope Körper verhalten, hat J. Becquerel bei tiefen Temperaturen die Forderungen der Theorie bestätigen können. Die anomale Dispersion der Rotationspolarisation (allmähliche Drehung der Polarisationsebene beim Durchgang durch aktive Medien), die uns schon früher bei den ferromagnetischen Metallen begegnet ist (s. oben S. 1122) erscheint so aufs engste mit ihrem starken Absorptionsvermögen verknüpft. In größerer Entfernung von den Absorptionsgebieten läßt die Resonanztheorie der Dispersion zwar keine so auffälligen Erscheinungen voraussehen; aber sie beansprucht doch auch den Gang der hier im allgemeinen normalen Dispersion darzustellen. Es ist daher von Interesse, die Untersuchung der magnetischen Drehungen über ein möglichst großes Spektralgebiet auszudehnen, wie dies in neuerer Zeit durch S. Landau für das Ultraviolett, durch U. Meyer für das Ultrarot geschehen ist.

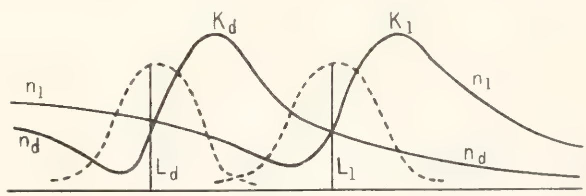


Fig. 13.

β) Beziehungen zur chemischen Konstitution. Wenn der Physiker einen formelmäßigen Zusammenhang zwischen verschiedenen für eine Erscheinung maßgebenden Größen, z. B. der Drehung und der Intensität der Magnetisierung, gefunden hat, so sucht er die in der Formel vorkommenden Konstanten mit anderen auf denselben Körper bezüglichen Konstanten, etwa dem Brechungsexponenten oder der Dichte[1]), in Verbindung zu bringen. Anders verfährt der physikalische Chemiker. Er vergleicht vielmehr die Werte einer und derselben Konstanten für verschiedene chemische Individuen und knüpft dabei an das, was ihm für ein chemisches Individuum am meisten charakteristisch erscheint, an die Konstitutionsformel an.

In dieser Beziehung liegt auf dem Gebiete der magnetischen Drehung der Polarisationsebene ein außerordentlich großes Material vor. Wie überall in den Fällen, wo eine bestimmte physikalische Eigenschaft in beträchtlichem Maße allen Substanzen zukommt, ist eine Vorfrage mehr physikalischer Natur zu erledigen, die nämlich, wie sich die Konstante einer rein physikalischen Mischung aus denjenigen der Komponenten zusammensetzt. Die große Mehrheit aller anorganischen Substanzen, insbesondere die Salze, können praktisch nur in Lösung, speziell in wässeriger Lösung, zur Untersuchung gelangen. Um diese in bezug auf den Betrag ihrer magnetischen Drehung miteinander zu vergleichen, muß man sich also darüber klar

[1]) Aehnlich auch bezüglich der Dichte Cr. Winther für die natürliche Drehung.

werden, in welchem Maße die Rotationspolarisation des Salzes durch die des Lösungsmittels modifiziert wird. Das einfachste Verhalten der Mischung wäre ein additives, d. h. die Konstante des Gemisches sollte sich nach der Mischungsregel aus denen der Bestandteile berechnen lassen; in einigen Fällen wie bei Alkohol und Wasser trifft das auch zu, in anderen, Schwefelsäure und Wasser, zeigen sich indes erhebliche Unterschiede zwischen den so berechneten und den wirklich beobachteten Werten der Drehung. Auch ergibt sich bei Verwendung einer und derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln häufig ein sehr verschiedener Wert. Immerhin gelingt es wenigstens beim Vergleich der verschiedenen Salze in Wasser miteinander Gesetzmäßigkeiten zu finden.

Um diese zu formulieren, müssen wir indes zunächst den Begriff der spezifischen und molekularen Rotation einführen. Ist ω der Winkel, um welchen ein Lichtstrahl gedreht wird, wenn er eine in einem Magnetfeld von bestimmter Intensität befindliche Flüssigkeitssäule von der Länge l und der Dichte d passiert hat, so definiert Perkin als spezifische Rotation den Ausdruck $\frac{\omega}{ld}$. Um die Molekularrotation zu erhalten, ist dieser noch mit dem Molekulargewicht M zu multiplizieren. Die von Perkin gewählte Formulierung der Molekularrotation durch den Ausdruck $\frac{M\omega}{ld}$ bietet den für stöchiometrische Vergleiche besonders wichtigen Vorteil, daß dadurch solche Flüssigkeitsschichten miteinander in Beziehung gesetzt werden, bei denen das Licht stets die gleiche Anzahl von Molekülen durchsetzt. Beziehen sich die Indices 1 und 2 auf zwei verschiedene Substanzen, so ist nämlich die molekulare Drehung im ersten Falle die einer Flüssigkeitsschicht von der Länge $\frac{M_1}{d_1}$, im zweiten einer solchen von der Länge $\frac{M_2}{d_2}$. Denkt man sich die beiden Flüssigkeiten in Dampf von gleichem Druck und gleicher Temperatur verwandelt und läßt man den Querschnitt unverändert, so ist die Schichtlänge, wenn Δ_1 resp. Δ_2 die Dampfdichten sind, nunmehr gegeben durch $\frac{M_1}{d_1}\frac{d_1}{\Delta_1}=\frac{M_1}{\Delta_1}$ resp. durch $\frac{M_2}{\Delta_2}$. Da jedoch die Dampfdichten den Molekulargewichten proportional sind, so sind damit auch die Schichtlängen der Dämpfe einander gleich. Gleiche Schichtlängen von Gasen aber enthalten, auf den gleichen Querschnitt berechnet, nach Avogadro bei Gleichheit von Druck und Temperatur die gleiche Anzahl von Molekülen.

Die eben definierten Ausdrücke für die spezifische und molekulare Rotation werden meist auf Wasser als Einheit bezogen. Gilt der Index Null für Wasser, so wird also die spezifische Rotation

$$r=\frac{\omega}{ld}:\frac{\omega_0}{l_0d_0}$$

und die Molekularrotation

$$\varrho=\frac{M\omega}{ld}:\frac{M_0\omega_0}{l_0d_0}.$$

Berechnet man nun für zwei Salze mit dem gleichen Kation und verschiedenen Anionen die Differenz der so definierten Molekulardrehungen, so ist diese annähernd die gleiche, welches auch das gemeinsame Kation sei. Zum Beispiel $\varrho_{NaBr}-\varrho_{NaCl}=3,83$, $\varrho_{KBr}-\varrho_{KCl}=3,70$ und andererseits $\varrho_{NaJ}-\varrho_{NaCl}=13,10$, $\varrho_{KJ}-\varrho_{KCl}=13,29$.

Besonders durchgearbeitet ist namentlich von Perkin das Gebiet der magnetischen Drehung organischer Flüssigkeiten. Das so erhaltene Material an Molekularrotationen hat er in ähnlicher Weise behandelt, wie dies auch in anderen Kapiteln der physikalischen Chemie, etwa bei der Molekularrefraktion, üblich ist. Er hat z. B. das Verhalten homologer Reihen studiert. In diesen wächst die Molekularrotation um den Betrag von 1,023 für jede Vergrößerung des Moleküls um den Komplex CH_2. Von dieser Regel machen meistens die Anfangsglieder, die ja auch sonst eine Sonderstellung einnehmen, eine Ausnahme. Dabei ist die Drehung des Anfangsgliedes selbst, etwa der Ameisensäure, eine unauflösbare, nicht ohne weiteres auf Atomdrehungen zurückführbare Konstante. Das zeigt, daß in der magnetischen Drehung ein ausgesprochen konstitutives Element steckt. Dementsprechend erhält man auch recht verschiedene Molekulardrehungen für isomere Verbindungen. Ebensowenig haben chemische Individuen die gleiche Drehung wie Gemische derselben Bruttozusammensetzung. So besitzt Glyzerin ($C_3H_8O_3$) die Molekularrotation 4,111, ein Gemisch äquimolekularer Mengen Propionsäure und Wasser ($C_3H_6O_2+H_2O$) die Drehung 4,512. Der Unterschied entspricht der verschiedenen Bindungsweise des Wassers in beiden Fällen.

3c) Natürliche Drehung beim Durchgang durch optisch-aktive Kristalle (vgl. auch den Artikel „Isomerie"): α) Physikalische Gesetzmäßigkeiten. Ein ähnliches Verhalten, wie es allgemein unter dem Einfluß des magnetischen Feldes eintritt, zeigen eine Anzahl von Kristallen, Flüssigkeiten, Lösungen und Gasen, die natürlich-drehenden, optisch-aktiven, auch ohne ein solches. Die natürliche Drehung der Kristalle, mit denen wir uns zunächst beschäftigen wollen, unterscheidet sich von der früher besprochenen, allen optisch anisotropen Kristallen zukommenden Rotation wesentlich dadurch, daß sie, bei senkrechter Inzidenz, auch bei Platten auftritt, deren Grenzflächen senkrecht zur optischen Achse liegen, ja daß sich die Erscheinung hier sogar am reinsten darstellt. Die Symmetrieverhältnisse des Phänomens gleichen so der

eben besprochenen magnetischen Drehung. Durchsetzt linear-polarisiertes, monochromatisches Licht senkrecht eine optisch-aktive, senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatte, wobei keine Doppelbrechung eintritt, so ist nach Arago die Polarisationsebene des austretenden Lichts gegen die des eintretenden um einen bestimmten Winkel gedreht. Es gibt Exemplare von Quarzkristallen, bei denen diese Drehung für den dem Strahl entgegenblickenden Beobachter im Sinne des Uhrzeigers, andere, bei denen sie entgegengesetzt dem Sinne des Uhrzeigers erfolgt. Man pflegt die erstere Varietät als rechtsdrehenden, die letztere als linksdrehenden Quarz zu bezeichnen. Dabei ist für die gleiche Lichtart und bei gleichen Dicken der Platten der absolute Betrag der Drehung in beiden Fällen genau der gleiche.

Der Drehungssinn ist hier von der Strahlrichtung abhängig. Deshalb ergibt bei einem bestimmten Stücke von optisch-aktivem Quarz, sei es Rechts- oder Links-Quarz, der auf S. 1122 erwähnte Versuch von Faraday ein wesentlich anderes Resultat wie bei der magnetischen Drehung. Es wird bei Umkehrung der Strahlrichtung auch der Sinn der Drehung in bezug auf den Raum umgekehrt, und das in Fig. 12 wieder an der vorderen Fläche F_1 der Platte anlangende Licht hat neuerdings die ursprüngliche Lage seiner Polarisationsebene. Eine Multiplikation des Effekts findet nicht statt. Auch wenn der Strahl noch so oft von der einen Fläche zur anderen reflektiert worden ist, hat er, wenn er durch die Fläche F_1 eingetreten, beim Austritt durch die Fläche F_2 nur die gleiche Drehung erlitten, als wenn er nur einmal die Strecke zwischen F_1 und F_2 passiert hätte.

Die Drehung ist, wenn der Strahl seine Richtung nicht ändert, wie beim Faraday-Effekt der durchlaufenen Strecke einfach proportional, so daß der Drehungswinkel wird

$$\Omega = \alpha l,$$

wobei l die Schichtlänge, α eine von der Wellenlänge und Temperatur abhängige Konstante darstellt.

Die vorhandene, beim Quarz normale Dispersion von α gibt zu eigentümlichen Farbenerscheinungen Anlaß. Bringt man eine Quarzplatte zwischen zwei Nicols, so erscheint sie je nach der relativen Stellung von Polarisator und Analysator in verschiedenen Nuancen lebhaft gefärbt. Zur Erklärung der Erscheinung bemerken wir, daß wegen der Dispersion von α die Polarisationsebenen der verschiedenen Farben, nachdem sie die Quarzplatte durchsetzt haben, nicht mehr identisch sein werden und daß deshalb die vom Analysator durchgelassenen Komponenten bei den einzelnen Farben verschiedene Bruchteile ihrer Gesamtintensität bilden werden. So resultiert eine Färbung, die natürlich je nach der Lage des Polarisationsvektors A (Fig. 14) des Analysators zu dem System der monochromatischen Polarisationsvektoren (s. oben S. 1120) [R (Rot), G (Grün), V (Violett)] in ihrer Nuance variieren wird.

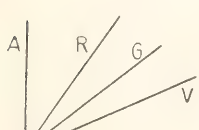


Fig. 14.

Zur Darstellung von α als Funktion der Wellenlänge λ sind vom Standpunkte der Resonanztheorie der Dispersion aus verschiedene Formeln entwickelt worden, von denen hier eine von Drude gegebene erwähnt sei, die die Beobachtungen von 219 $\mu\mu$ bis 2140 $\mu\mu$ recht gut darstellt. Sie lautet:

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda^2_1} + \frac{k'}{\lambda^2}.$$

Wohl die neueste Zusammenstellung der Zahlenwerte für α, bezogen auf 1 mm Schichtlänge, gibt Pockels in seinem Lehrbuch der Kristalloptik. Es ist z. B. für Zinnober $\alpha = 325^0$ (rotes Licht), Natriumperjodat $\alpha = 23{,}3^0$ (Na-Licht), Natriumchlorat $\alpha = 3{,}16^0$ (Na-Licht).

β) Beziehungen zum kristallographischen Aufbau. Gewendete Formen, Drehspiegelung, Versuch von Reusch (vgl. auch den Artikel „Kristalloptik"). In der genannten Zusammenstellung ist neben der Farbe, auf die sich die Drehungskonstante bezieht, auch das Kristallsystem und die Klasse innerhalb desselben angegeben. Das ist insofern wichtig, als Kristalle mit optischem Drehungsvermögen nur in Klassen auftreten, deren Formen sich mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung bringen lassen, mit ihm, wie man sich ausdrückt, enantiomorph sind.

Derartige Kristallformen besitzen keine Symmetrieebene. Aber unter den Kristallen ohne Symmetrieebene existieren wohl noch solche, die in idealer Ausbildung mit ihrem Spiegelbilde deckbar sind, wenn sie statt dessen ein Symmetriezentrum haben, d. h. wenn in ihnen je zwei entgegengesetzte Richtungen gleichwertig sind. Es sind das diejenigen der pinakoidalen Klasse des triklinen Kristallsystems und der rhomboedrischen Klasse des trigonalen Systems. Kristalle, die weder eine Symmetrieebene noch ein Symmetriezentrum haben, bezeichnete H. Marbach als gewendete. Aber auch bei dieser Definition gibt es noch gewendete Kristalle, nämlich diejenigen der bisphenoidischen Klasse des tetragonalen Systems, die mit ihrem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden können; dagegen werden alle drei erwähnten, mit ihrem Spiegelbild kongruenten Kristallklassen von den gewendeten ausgeschlossen, wenn man mit B. Minnigerode von ihnen außer denjenigen, welche eine Symmetrieebene besitzen, auch diejenigen ausschließt, die durch die Kombination einer Drehung um eine Achse und Spiegelung an einer dazu senkrechten Ebene mit sich selbst zur Deckung gebracht werden können. Man pflegt die Kombination der genannten beiden Operationen als Drehspiegelung zu bezeichnen und sagt von den letzterwähnten Kristallen, sie hätten eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie. Dann

werden also gewendete Formen diejenigen, welche keine Symmetrieebene, weder eine einfache noch eine zusammengesetzte, besitzen, oder auch solche, welche weder durch eine Spiegelung nach einer Ebene noch durch eine Drehspiegelung mit sich selbst zur Deckung gebracht werden können. Wir können jetzt die obige Erfahrungstatsache dadurch ausdrücken, daß wir sagen: Optisch-aktive Kristalle kristallisieren stets in gewendeten Formen (die vertiefte Theorie läßt gewisse, allerdings der Beobachtung bisher nicht zugänglich gewordene Fälle voraussehen, bei denen Drehungsvermögen auch bei nicht gewendeten Formen auftreten könnte. Die später zu besprechende Aktivität in Lösungen hingegen ist notwendig unter allen Umständen auf die im kristallisierten Zustande gewendeten Formen beschränkt).[1]

Die beiden enantiomorphen Modifikationen kommen nun tatsächlich im allgemeinen bei jedem optisch-aktiven Kristall vor. Dabei besitzen, wie zuerst J. Herschel beobachtet hat, alle rechtsdrehenden Quarze eine bestimmte kristallographische Orientierung, während den Links-Quarzen die spiegelbildliche Orientierung der kristallographischen Flächen zukommt. Der Kristallograph kann so einem Quarzstück schon äußerlich ansehen, ob eine daraus geschnittene Platte rechts- oder linksdrehend sein wird. Eine besondere Stellung nehmen die Kristalle des regulären Systems ein. Da sie keine optische Achse haben und alle Richtungen in ihnen optisch gleichwertig sind, so kann man hier bei beliebig geschnittenen Platten die Erscheinung der Rotationspolarisation beobachten, die bei den optisch-einachsigen Kristallen sich wesentlich auf Platten beschränkt, die senkrecht zur Achse geschnitten sind. Am schwierigsten gestaltet sich der Nachweis der Rotationspolarisation bei zweiachsigen Kristallen. Aber sie ist doch beim Rohrzucker von Pocklington und bei einer Reihe anderer Kristalle von Dufet neuerdings nachgewiesen worden. Bezüglich der komplizierten Erscheinungen, die aus dem Zusammenwirken der im allgemeinsten Falle von der Richtung abhängigen Drehung mit der Doppelbrechung bei einachsigen und namentlich bei zweiachsigen Kristallen sich ergeben, muß auf das im Literaturverzeichnis angeführte Lehrbuch der Kristalloptik von Pockels verwiesen werden.

Es liegt nun nahe, daran zu denken, daß die Asymmetrie des kristallinischen Aufbaues die Ursache des einsinnigen Drehungsvermögens ist. Diese geometrische Ueberlegung wird in mehr physikalischer Weise durch einen Versuch von E. Reusch bestätigt.

Ein dünnes Spaltungsblättchen von Glimmer, einer optisch zweiachsigen Substanz ohne optisches Drehungsvermögen, besitzt in seiner Oberfläche eine ausgezeichnete Richtung, diejenige nämlich, welche der Ebene der optischen Achsen angehört. Reusch schichtete nun eine größere Anzahl von Glimmerblättchen in der Weise aufeinander, daß die durch die längere Rechteckskante angedeutete Vorzugsrichtung (Fig. 15) in jedem folgenden Blättchen mit der Vorzugsrichtung im vorangehenden einen Winkel von 120° bildete. Die Orientierung war, wie es die Figur andeutet, so gewählt, daß für einen von oben auf den Stapel blickenden Beobachter die obere gegen die untere Schicht im Sinne des Uhrzeigers gedreht erschien. Als er parallel zur Achse der so erhaltenen Schraube geradlinig-polarisiertes Licht einfallen ließ, erhielt er beim Austritt wieder nahezu geradlinig-polarisiertes Licht, dessen Polarisationsebene für den dem Strahl entgegenblickenden Beobachter gegen die des ursprünglichen im Sinne des Uhrzeigers

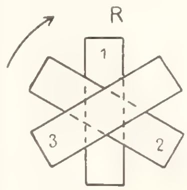


Fig. 15.

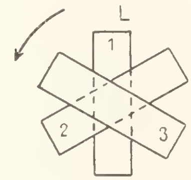


Fig. 16.

wie in einem Rechts-Quarz gedreht war. Genauer gesprochen war das austretende Licht elliptisch mit einer sehr gestreckten Schwingungsellipse polarisiert, und die Polarisationsebene ist streng genommen die durch den Strahl und die große Achse der Ellipse gelegte Ebene. Die Polarisation des austretenden Lichtes war mit um so größerer Annäherung genau geradlinig, je dünner die einzelnen Glimmerblättchen waren. Dies spricht dafür, daß eine Quarzplatte aus außerordentlich dünnen Lamellen aufgebaut ist, die in der geschilderten Weise gegeneinander verdreht sind oder daß doch wenigstens ihre Struktur eine einigermaßen ähnliche ist. Erfolgt die Aufschichtung im entgegengesetzten Drehungssinn, wie in Fig. 16, so wird die Polarisationsebene entgegen dem Uhrzeiger gedreht, und ein solcher Glimmerstapel entspricht dann einem Links-Quarz.

Für den optischen Mechanismus des Vorganges hat Fresnel schon lange vor Entdeckung des Faraday-Effekts eine Auffassung gegeben, die vollkommen der bei der magnetischen Drehung erwähnten (s. oben S. 1122) entspricht. Hier lassen sich sogar der rechts- und links-zirkulare Strahl, die wegen ihrer verschiedenen Geschwindigkeit ungleich stark gebrochen werden, direkt räumlich voneinander trennen. Die Analogie dieser Erscheinung mit der Doppelbrechung am Kalkspat, die auf die Entstehung zweier verschieden schneller linear-polarisierter Wellen zurückgeführt werden kann, hat veranlaßt, daß man die Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene im Quarz auch mit dem Namen Zirkularpolarisation belegt. Die ungleiche Geschwindigkeit der beiden zirkularen Wellen im Verein mit der gewöhnlichen Anisotropie des optisch einachsigen Quarzes bedingt eine Anzahl merkwürdiger Interferenzerscheinungen, vor allem

die sogenannten Airyschen Spiralen. Auch diese lassen sich mit Hilfe der Glimmerkombinationen von Reusch, die ja gewissermaßen die makroskopischen Modelle des optisch-aktiven Quarzes sind, erzeugen.

3d) Natürliche Drehung beim Durchgang durch optisch-aktive isotrope Körper (vgl. auch den Artikel „Isomerie"). Die gleiche Erscheinung wie die optisch-aktiven Kristalle zeigen, wie Biot entdeckt hat, auch eine Anzahl von isotropen Körpern. Bei Flüssigkeiten ist sie z. B. am Limonen, bei Lösungen an denjenigen von Rohrzucker und Weinsäure in Wasser beobachtet worden. Wie von den Kristallen, so gibt es auch von diesen aktiven Substanzen stets zwei Modifikationen, von denen im reinen Zustande, resp. in gleicher Konzentration die eine ebenso stark rechts wie die andere links dreht und die in allen Eigenschaften, bei denen der Gegensatz von Rechts und Links keine Rolle spielt, sich genau gleich verhalten; sie besitzen also beide streng die gleiche Löslichkeit, den gleichen Schmelzpunkt usw.

Die physikalischen Gesetze sind hier die gleichen wie bei der Zirkularpolarisation der Kristalle. Die Drehung ist der Schichtlänge proportional und ändert bei Umkehrung der Strahlrichtung mit dem Strahle ihren Sinn relativ zum Raum. Sie besitzt eine Dispersion, die in der Mehrheit der Fälle normal ist. In der Nähe starker Absorptionsgebiete wird die Dispersion wie im Falle der magnetischen Drehung (s. oben S. 1123) anomal, und es tritt ebenfalls zirkularer Dichroismus auf. Dies hat Cotton für Lösungen von Kupfertartrat und Chromtartrat in Kalilauge gezeigt. Die Untersuchungen sind dann später von M. F. McDowell, H. Großmann und L. Tschugajew weiter ausgedehnt worden. Ein anderer, mehr trivialer Fall anomaler Rotationsdispersion tritt im durchsichtigen Spektralgebiete ein, wenn der Lichtstrahl zwei Flüssigkeitsschichten durchsetzt, die die Polarisationsebene in entgegengesetzter Richtung drehen und zugleich einen verschiedenen Gang der Dispersion besitzen. Zwei zirkular-polarisierte Strahlen pflanzen sich, wie v. Fleischl nachgewiesen hat, in einer aktiven Flüssigkeit mit ungleicher Geschwindigkeit fort und lassen sich auch räumlich voneinander trennen. Natürlich ist bei den notwendig isotropen Flüssigkeiten und Lösungen die Drehung unabhängig von der Richtung, und hierin schließt sich also die Erscheinung vielmehr an die Drehung beim Natriumchlorat und anderen regulären Kristallen als an die beim Quarz an.

Worin besteht nun aber in einer isotropen Flüssigkeit oder Lösung die Asymmetrie, die für das Phänomen der Zirkularpolarisation notwendig ist? Bestehen etwa beim Limonen Gebilde, die aus einer Anzahl von Molekülen so aufgebaut sind wie die Glimmerkombinationen von Reusch aus den einzelnen Glimmerlamellen? Daß die Drehung in dem jetzt uns beschäftigenden Falle nicht einen derartigen Grund haben kann, geht daraus hervor, daß auch Dämpfe drehen, und zwar solche, die eine dem normalen Molekulargewicht entsprechende Dichte besitzen. Dies zeigt nämlich, daß die im Sinne der kinetischen Gastheorie völlig zusammenhanglos durcheinander fliegenden molekularen Gebilde nur aus einem einzigen Molekül bestehen, daß also von einem festen Aufbau der Moleküle in Schraubenform nicht die Rede sein kann. Die Drehung der Dämpfe hat D. Gernez bei rechtsdrehendem Campher sowie einer Anzahl von Oelen (Pomeranzen-, Bigaraden-, Terpentinöl) nachgewiesen. Wenn aber in den Dämpfen trotz der völligen Isolierung der Moleküle die optische Aktivität noch besteht, so wird man notwendig dazu geführt, anzunehmen, daß der schraubenförmige Aufbau im einzelnen Molekül bereits vorhanden ist oder, allgemeiner gesprochen, daß die Moleküle der aktiven Flüssigkeiten, gelösten Substanzen und Dämpfe in der Art asymmetrisch sind, daß sie sich mit ihrem Spiegelbilde nicht zur Deckung bringen lassen.

α) Auftreten der Drehung bei organischen Körpern. *αα*) Asymmetrisches Kohlenstoffatom. Wenn in den isotropen optisch-aktiven Medien das Molekül selbst asymmetrisch ist, so liegt die Frage nahe, ob man der chemischen Konstitutionsformel nicht von vornherein diese Asymmetrie ansehen kann. Eine Antwort hierauf war erst zu einer Zeit möglich, als die Strukturchemie der Kohlenstoffverbindungen, zu denen alle optisch-aktiven Körper gehören (auch diejenigen mit metallischem Zentralatom, s. unten S. 1132) hinreichend fortgeschritten war. Pasteur, der im Jahre 1860 das asymmetrische Molekül mit einem irregulären Tetraeder verglich, das mit seinem Spiegelbilde nicht zur Deckung gebracht werden kann, war noch nicht in der Lage, den Atomen des Moleküls innerhalb eines solchen Gebildes einen bestimmten Platz anzuweisen. Das geschah erst durch van't Hoff und durch le Bel im Jahre 1874.

Die von diesen beiden Forschern unabhängig voneinander entwickelte Anschauung ist die folgende: Die einfachste Wasserstoffverbindung des vierwertigen Kohlenstoffs, das Methan, wird durch die gewöhnlichen ebenen Strukturformeln in der Weise dargestellt, daß man sich (Fig. 17) die vier Wasserstoffatome an den Ecken eines Quadrats (die Seiten desselben sind in der Figur gestrichelt) befindlich vorstellt, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom befindet. Dieses hält durch seine vier Valenzen (durch die

ausgezogenen Striche angedeutet) die vier Wasserstoffatome zusammen. Die gewählte Verteilung der vier Wasserstoffatome ist die, wenn man sich auf die Ebene beschränkt, denkbar gleichmäßigste. Die Winkel der Verbindungslinien je zweier benachbarter Wasserstoffatome mit dem zentralen Kohlenstoffatom sind alle untereinander gleich, und die Entfernungen der sämtlichen Wasserstoffatome vom Kohlenstoffatom sind ebenfalls die gleichen. Es liegt aber eigentlich gar kein Grund vor, wenn man von der Bequemlichkeit der Darstellung absieht, das ganze Molekül

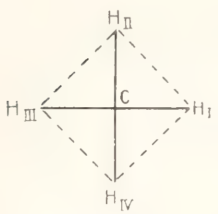


Fig. 17.

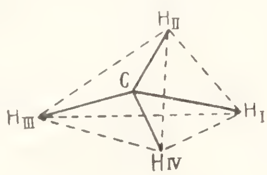


Fig. 18.

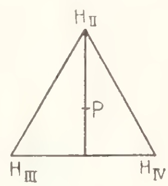


Fig. 19.

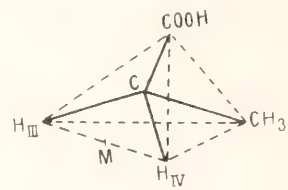


Fig. 20.

als in einer Ebene befindlich anzunehmen. Wenn man nun eine Verteilung der Wasserstoffatome (genauer gesprochen ihrer Mittel- oder Schwerpunkte) im ganzen Raume zuläßt und wieder nach der gleichmäßigsten Verteilungsart fragt, bei welcher nach Möglichkeit Gleichheit der Winkel und Entfernungen stattfindet, so ist diese diesmal durch ein regelmäßiges Tetraeder gegeben, an dessen vier Ecken sich die Wasserstoffatome und in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom befindet (Fig. 18). Die Entfernungen CHI, CHII. CHIII, CHIV sind einander wieder gleich; hier sind alle vier Wasserstoffatome untereinander benachbart, und die Winkel je zweier beliebiger Verbindungslinien zwischen dem Kohlenstoffatom und je zwei Wasserstoffatomen sind einander gleich. Die Winkel sind aber nicht, wie bei zwei benachbarten Wasserstoffatomen in der Ebene, rechte, sondern solche von je $109^0 28'$. Das so erhaltene, das Molekül des Methans darstellende Gebilde besitzt eine Anzahl von Symmetrieebenen. Jede durch den Schwerpunkt des C-Atoms und durch diejenigen zweier H-Atome gelegte Ebene ist eine solche. Infolgedessen ist das Molekül als Ganzes mit seinem Spiegelbild zur Deckung zu bringen, und seine Konfiguration kann nach unserer Anschauung keinen Anlaß zu optischer Aktivität geben. Diese ist in der Tat beim Methan auch nicht vorhanden.

Denken wir uns das Wasserstoffatom HI durch ein anderes einwertiges Element oder einen einwertigen Rest, etwa die Methylgruppe CH_3, ersetzt. Dann werden wir, da die vier Substituenten nicht mehr untereinander gleichwertig sind, auch nicht mehr voraussetzen dürfen, daß das Tetraeder regulär ist. Wohl aber werden sich die untereinander gleichwertigen Atome HII, HIII, HIV an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks befinden, und die Projektion P von C (des Schwerpunktes des Kohlenstoffatoms) auf die Ebene dieses Dreiecks (s. Fig. 19) wird in dessen Mittelpunkt fallen. Da CH_3 aus Symmetriegründen in der Verlängerung von PC liegen wird, so steht die Ebene HII-C-CH_3 senkrecht zur Ebene HII-HIII-HIV und ist somit eine Symmetrieebene des Gesamtmoleküls. Das gleiche gilt natürlich auch für die Ebenen HIII-C-CH_3 und HIV-C-CH_3. Das Molekül CH_3-CH_3 ist also mit seinem Spiegelbilde noch zur Deckung zu bringen. In der Tat ist denn auch CH_3-CH_3 (Aethan) optisch inaktiv.

Wir gehen einen Schritt weiter und denken uns auch das zweite Wasserstoffatom durch einen einwertigen Rest, COOH (die Carboxylgruppe), substituiert. Das so entstandene Molekül CH_3-CH_2-COOH (Propionsäure) wird natürlich wieder durch ein irreguläres Tetraeder (Fig. 20) dargestellt. Unter den Begrenzungsflächen dieses Tetraeders kommen zwar keine gleichseitigen, aber doch wenigstens wegen der Gleichwertigkeit der beiden zurückbleibenden Wasserstoffatome gleichschenklige Dreiecke vor, nämlich HIII-HIV-COOH und HIII-HIV-CH_3. Da hier unter Einrechnung des zentralen Kohlenstoffatoms bereits drei Radikale nur ein einziges Mal im Molekül auftreten, so kann als Symmetrieebene nur die durch die Schwerpunkte dieser drei gelegte Ebene in Betracht kommen. Daß die Wasserstoffatome HIII und HIV aber doch noch symmetrisch zu dieser Ebene liegen, läßt sich in folgender Weise zeigen. M sei die Mitte von HIIIHIV. M-COOH und M-CH_3 stehen dann senkrecht auf HIIIHIV wegen der Gleichschenkligkeit der Dreiecke, die zwei Wasserstoffatome enthalten. Wenn aber zwei Richtungen innerhalb einer Ebene auf einer Geraden senkrecht stehen, so steht diese Ebene selbst senkrecht auf der betreffenden Geraden; d. h. die Ebene M-COOH-CH_3 steht senkrecht zu HIIIHIV. Da außerdem nach Voraussetzung HIII M = HIV M, so liegen HIII und HIV symmetrisch zur Ebene M-CH_3-COOH. Weiter ist wegen der Gleichberechtigung der beiden Wasserstoffatome auch das Dreieck HIIIHIVC gleichschenklig, d. h. der geometrische Ort von C ist die Ebene, zu welcher HIII und HIV symmetrisch sind. Also liegt C in der Ebene M-CH_3-COOH. Die Ebene C-CH_3-COOH ist somit identisch mit dieser. Da wir bereits wissen, daß HIII und HIV symmetrisch zu M-CH_3-COOH liegen, so liegen sie auch symmetrisch zu C-CH_3-COOH. Bei der Gleichberechtigung von HIII und HIV läßt sich somit das Molekül der Propionsäure noch mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen und bietet daher keinen Anlaß zu optischer Aktivität, die auch nicht vorhanden ist.

Wir ersetzen nun auch noch das dritte Wasserstoffatom durch ein neues Radikal und zwar durch OH. Das dadurch entstehende Molekül CH_3-C(H)(OH)-COOH ist das der Milchsäure. Es wird durch das Tetraeder Figur 21 dargestellt. Es besitzt keine gleichwertigen Radikale

und daher auch keine Symmetrieebenen mehr und kann deshalb mit seinem Spiegelbild (Fig. 22) nicht zur Deckung gebracht werden. Hier also haben wir einen Fall, in dem wir aus Gründen der chemischen Konstitution oder vielmehr Konfiguration, wie man die räumliche Darstellung der Moleküle zu nennen pflegt, optische Aktivität zu erwarten haben. In der Tat ist die von Berzelius im Jahre 1808 in der Muskelflüssigkeit entdeckte Milchsäure, die sogenannte Para-Milchsäure, eine rechtsdrehende Substanz. Eine andere Modifikation, die l-Milchsäure, stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der Para-Milchsäure überein, nur daß sie ebenso tark nach links dreht wie die erstgenannte Säure nach rechts. Das Verhältnis dieser beiden spiegelbildlichen Säuren wird also sehr gut durch die Figuren 21 und 22 wiedergegeben. Welches

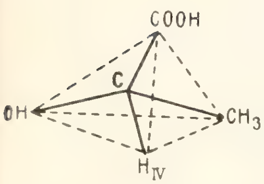


Fig. 21.

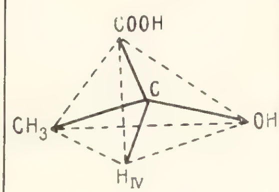


Fig. 22.

der beiden Tetraeder der Rechts- und welches der Links-Milchsäure zukommt, darüber läßt sich zurzeit kaum etwas aussagen.

Zieht man die allgemeinen Folgerungen aus unseren speziellen Betrachtungen an einzelnen kohlenstoffhaltigen Molekülen, so wird man sagen müssen, daß überall da optische Aktivität zu erwarten ist, wo an ein C-Atom vier voneinander verschiedene Radikale gebunden sind, und daß umgekehrt optische Aktivität da ausgeschlossen ist, wo wenigstens zwei Radikale untereinander identisch sind. Das ist der Schluß, den van't Hoff und le Bel gezogen haben und der sich im Laufe der Zeit durchgehend bewährt hat. Die folgende Liste zeigt für eine Anzahl optisch-aktiver Substanzen, welches die vier voneinander verschiedenen Radikale sind, welche die optische Aktivität bedingen:

Methyläthylpropylmethan
$(CH_3)(H)—C—(C_2H_5)(C_3H_7)$

gewöhnlicher aktiver Amylalkohol
$(C_2H_5)(CH_3)—C—(H)(CH_2OH)$

Valeriansäure (Methyläthylessigsäure)
$(CH_3)(C_2H_5)—C—(OH)(COOH)$

α-Oxybuttersäure
$(C_2H_5)(H)—C—(OH)(COOH)$

Tyrosin
$(OH—C_6H_4—CH_2)(H)—C—(NH_2)(COOH)$

Glycerinsäure
$(CH_2OH)(H)—C—(OH)(COOH)$

Weinsäure
$(C_1OOH)(OH)(H)—C_2—C_3(H)(OH)(C_4OOH)$

Aepfelsäure
$(H)(OH)—C—(COOH)(CH_2COOH)$

Die optische Aktivität verschwindet gemäß den entwickelten Grundsätzen, wenn man von diesen Verbindungen durch Veränderung einzelner Radikale zu solchen übergeht, bei welchen kein C-Atom mehr existiert, das vier verschiedene Gruppen gebunden enthält. So z. B. ist der zur Glycerinsäure gehörige Alkohol, das Glycerin, inaktiv, weil nach Ersatz der Carboxylgruppe durch CH_2OH an dem mittleren Kohlenstoffatom neben H und OH nun zweimal das Radikal CH_2OH haftet. Ersetzt man ferner etwa in der aktiven Valeriansäure die Aethyl- durch die Methylgruppe, geht also zu Isobuttersäure $(CH_3)_2—C—(H)(COOH)$ über, so besitzt diese wieder kein Drehungsvermögen wegen der Bindung des in der Formel herausgehobenen Kohlenstoffatoms an zwei untereinander gleichwertige Methylgruppen.

$\beta\beta$) Racemverbindungen und ihre Spaltung; intramolekulare Kompensation und Molekülasymmetrie. Eine Tatsache scheint zunächst mit dieser Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in Widerspruch zu stehen. Außer der rechtsdrehenden Paramilchsäure und der spiegelbildlichen Linksmilchsäure existiert nämlich noch eine dritte Säure von der gleichen Zusammensetzung wie diese beiden, der wir aus chemischen Gründen auch die gleiche Struktur zuschreiben müssen. Es ist dies die sogenannte Gärungsmilchsäure, die aus verschiedenen Zuckern durch einen besonderen Gärungsprozeß entsteht und sich auch in der sauren Milch vorfindet, woher sie ihren Namen hat. Sie ist sogar länger bekannt als die beiden anderen. Diese Säure aber ist optisch inaktiv. Wie kommt das? Wie kann das gleiche Molekül zugleich symmetrisch und asymmetrisch sein? Diese Frage hat schon Pasteur von seiner im Verhältnis zu van't Hoff und le Bel unbestimmteren Anschauung über das asymmetrische Molekül aus gestellt. Es handelte sich dabei nicht um die Milchsäure, sondern um drei andere Körper von untereinander gleicher Konstitution, nämlich das traubensaure Natrium-Ammonium-Doppelsalz und die beiden weinsauren Natrium-Ammonium-Doppelsalze. Die beiden letzteren drehen nach rechts und links in dem gleichen Betrag; das erstere ist optisch-inaktiv. Wenn diese Salze infolge der komplizierteren Konstitution der Wein- resp. Traubensäure auch einige weitere, zunächst nicht hierher gehörige Besonderheiten bieten, so beziehen sich die anzuführenden Resultate von Pasteur doch auch auf den einfachsten typischen Fall der Milchsäure resp. ihrer

Salze. Pasteur, welcher zunächst nur das rechts-weinsaure und das traubensaure Salz kannte (das linksweinsaure wurde erst gelegentlich seiner Untersuchung von ihm entdeckt) fand es merkwürdig, daß diese beiden Salze nach Mitscherlich außer ihren übrigen Eigenschaften, neben gleicher Refraktion in wässeriger Lösung und gleichem spezifischen Gewicht auch die gleiche Kristallform mit den gleichen Winkeln haben sollten. Er erwartete vielmehr, daß das weinsaure Salz in gewendeten Formen kristallisieren würde, das traubensaure in nicht gewendeten. Die erstere Forderung ließ sich auch bestätigen. Aber zu seiner Ueberraschung waren auch die Kristalle des traubensauren Salzes gewendete. Doch die Flächen, welche an zwei enantiomorphen Kristallen in ungleicher Weise auftreten können, neigten sich hier bald nach rechts, bald nach links. Die eine Hälfte der Kristalle war nichts anderes wie Rechts-Natriumammoniumtartrat, wie sich nach Aussonderung der Kristalle und Bestimmung der Drehung der Lösung zeigte; die andere Hälfte war Links-Natriumammoniumtartrat. Somit ist das traubensaure ein Gemisch gleicher Mengen des rechts- und links-weinsauren Salzes, das durch Kompensation inaktiv geworden ist. Pasteur hatte seine Versuche bei Zimmertemperatur angestellt. Läßt man nun das traubensaure Salz oberhalb 27° auskristallisieren, so erhält man einheitliche, nicht gewendete Kristalle, die durchaus nicht mit denen des rechts- oder links-weinsauren Salzes identisch sind, sondern sich schon durch einen geringeren Wassergehalt von ihnen unterscheiden. Es liegt nahe, anzunehmen, und das ist auch die herrschend gewordene Anschauung, daß hier die Ausgleichung der Asymmetrie durch gleichmäßige Mischung der Moleküle des rechts- und links-weinsauren Salzes bereits innerhalb eines einzelnen Kristallindividuums stattgefunden hat. Da die hier für die wein- resp. traubensauren Salze geschilderten Verhältnisse für alle optisch-aktiven Verbindungen typisch sind, so hat man eine allgemeine Nomenklatur dafür eingeführt. Man bezeichnet die rechtsdrehende, dextrogyre Kristallart durch ein vorgesetztes d, die linksdrehende, laevogyre durch l, das durch Kompensation inaktive Gemisch der d- und l-Kristalle durch (d+l), endlich die durch die Kompensation innerhalb eines einzelnen Kristallindividuums inaktiv gewordenen Kristallarten durch r (racemisch) von der lateinischen Bezeichnung Racemate für die traubensauren Salze, an denen, wie erwähnt, die betreffende Erscheinung zuerst studiert wurde. Ob im einzelnen Falle die (d+l)-Verbindung oder die r-Verbindung erhalten wird, hängt allgemein wie beim traubensauren Salze davon ab, ob man die betreffende Kristallisation oberhalb oder unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Umwandlungstemperatur, vornimmt, und wir erhalten meistens die bei gewöhnlicher Temperatur gerade beständigen Modifikationen. Zur Unterscheidung von Mischungen der Komponenten und Racemverbindungen, wozu noch als dritte Gattung die Mischkristalle treten, hat B. Roozeboom aus den Schmelz- und Löslichkeitserscheinungen mit Hilfe der Phasenlehre die erforderlichen Kriterien entwickelt. Es bedarf nach allem wohl kaum noch der Erwähnung, daß die Gärungsmilchsäure in dem gleichen Verhältnis zu den beiden aktiven Säuren steht wie das traubensaure Natrium-Ammonium-Doppelsalz zu den rechts- und links-weinsauren Salzen. Zur Spaltung der Gärungsmilchsäure durch Auslese entgegengesetzt asymmetrischer Kristalle hat sich das Zinkammoniumlaktat als geeignet erwiesen.

Das Molekül der Milchsäure enthält ein einziges asymmetrisches, d. h. mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes C-Atom. Dasjenige der Weinsäure aber enthält deren zwei; an dem C-Atom 2 (s. oben S. 1129) hängen die vier verschiedenen Reste COOH, OH, H, C(H)(OH)(COOH), und an dem C-Atom 3 befinden sich ebenfalls vier miteinander nicht identische Radikale, die, wie sich herausstellt, dieselben sind wie an 2. Durch den letzteren Umstand ist eine in bezug auf die Symmetrieverhältnisse eigentümliche Situation gegeben. Es läßt sich nämlich durch das Molekül eine Symmetrieebene legen, die nicht, wie wir dies in dem einfacheren Falle angenommen hatten, durch den Schwerpunkt eines C-Atoms hindurchgehen muß. Ist Figur 23 die Projektion der

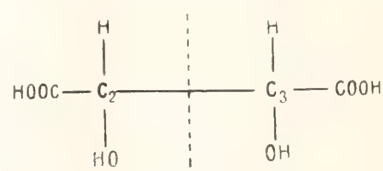


Fig. 23.

räumlichen Formel einer Weinsäure auf die Ebene des Papiers und legt man eine Ebene senkrecht zu C_2C_3 durch den Mittelpunkt von C_2C_3, so können, wie die Figur es andeutet und wie am räumlichen Modell leicht demonstriert werden kann, die einander entsprechenden Radikale zu beiden Seiten der Ebene so verteilt werden, daß diese zur Symmetrieebene wird. Ein solches Molekül aber, das also mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann, wird nicht mehr optisch-aktiv sein können. Es ist wohl zu

unterscheiden von einem Gemisch gleicher Mengen entgegengesetzt aktiver Moleküle, wie es in der Traubensäure vorliegt. Die durch Figur 23 angedeutete Verbindung ist vielmehr ein selbständiges viertes Isomeres der Weinsäure, die sogenannte Mesoweinsäure, die durch Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. als ein von der Trauben- und den Weinsäuren verschiedenes chemisches Individuum charakterisiert wird. Sie unterscheidet sich von der ebenfalls inaktiven Traubensäure dadurch, daß weder sie noch ihre Salze bei irgendeiner Temperatur beim Kristallisieren in entgegengesetzt enantiomorphe Kristalle zerfallen. Man pflegt die Mesoweinsäure auch als (inaktive) i-Weinsäure zu bezeichnen, und allgemein wird die Bezeichnung i für solche Verbindungen reserviert, deren Molekül aus zwei an sich asymmetrischen, zueinander spiegelbildlichen Hälften besteht und deren Aktivität also durch intramolekulare Kompensation vernichtet wird. Je nachdem die eine oder die andere Hälfte der i-Weinsäure mit sich selbst kombiniert wird, entstehen dann die unkompensiert aktiven Formen der d- und l-Weinsäure. Mit wachsender Kohlenstoffkette komplizieren sich diese Verhältnisse immer weiter. Es treten bei gleicher Bindungsweise der Atome infolge der Verschiedenheit der räumlichen Gruppierung immer mehr aktive Isomerenpaare und inaktive Isomere hinzu. Beispielsweise sind bei den Hexiten (den sechswertigen Alkoholen der Sechskohlenstoffreihe) von der Strukturformel $CH_2OH—(CH[OH])_4—CH_2OH$ nicht weniger als acht optisch-aktive Modifikationen mit vier zugehörigen Racemverbindungen sowie zwei durch intramolekulare Kompensation inaktive Formen möglich. Alle diese Verbindungen sind zum größten Teile bekannt.

Unter den verschiedenen, durch die räumliche Lagerung (stereochemisch) voneinander abweichenden Formen einer Verbindung mit bestimmter Strukturformel sind die optisch-aktiven die interessantesten, schon ihres häufigen natürlichen Vorkommens halber. Sie durch Totalsynthese aus den Elementen herzustellen, ist daher eine wichtige Aufgabe der präparativen Chemie. Nun werden aber hierbei stets nur die (d+l), resp. r-Formen erhalten. Das ist auch begreiflich; denn da man hierbei von inaktiven Materialien ausgeht und da die Hilfsmittel der chemischen Laboratorien im allgemeinen keinen asymmetrischen Charakter tragen, besteht kein zureichender Grund für die Bevorzugung eines der asymmetrischen Körper. Wird also etwa die Aufgabe gestellt d-Weinsäure vollständig zu synthetisieren, so erhält man notwendigerweise und in der Tat stets zuerst Traubensäure. Zur Umwandlung der Traubensäure in d-Weinsäure haben wir bereits eine Methode kennen gelernt, nämlich die Kristallisation von Natrium-Ammonium-Doppelsalzen unterhalb 27° und Auslese der entgegengesetzt asymmetrischen Kristalle des d- und des l-Tartrats. Aus dem d-Tartrat läßt sich dann nämlich die freie d-Weinsäure leicht gewinnen. Nebenbei erhält man auf diese Weise auch noch zugleich die l-Weinsäure. Pasteur, der Begründer dieser ersten Methode, hat aber zugleich noch zwei andere zur Spaltung von Racemverbindungen angegeben. Die zweite besteht in der Bildung von Verbindungen der durch Kompensation inaktiven, spaltbaren Gemische mit aktiven Körpern, insbesondere bei der Traubensäure in der Bildung von Salzen mit aktiven Basen. Sättigt man eine Lösung von Traubensäure, die wenigstens zum großen Teile als eine Mischung gleicher Mengen von d- und l-Weinsäure angesehen werden kann, mit der optisch-aktiven Base Cinchonin ab, so kristallisiert hieraus beim Eindunsten der Lösung zuerst schwerer lösliches links-weinsaures Cinchonin aus, aus welchem man die freie l-Weinsäure abscheiden kann. Eine Löslichkeitsverschiedenheit des d- und l-weinsauren Cinchonins wäre unmöglich, wenn die Moleküle beider Körper Spiegelbilder voneinander wären (s. oben S. 1127). Aber das sind sie auch gar nicht. Denn um das Spiegelbild des d-weinsauren Cinchonins zu erhalten, müßte man beide Teile des Moleküls durch ihr Spiegelbild ersetzen. Das l-weinsaure Cinchonin kann aber aus dem d-weinsauren in der Weise abgeleitet werden, daß nur im sauren Teile des Moleküls der Uebergang zum Spiegelbilde stattfindet. Hat die Racemverbindung den chemischen Charakter einer Base, so gebraucht man zur Spaltung aktive Säuren, neben den Weinsäuren vor allem Camphersulfonsäure und Bromcamphersulfonsäure. Das in Rede stehende Spaltungsprinzip kann auch auf andere Verbindungstypen als den der Salzbildung aus Base und Säure angewendet werden. So ist von C. Neuberg der Aldehyd, r-Arabinose von der Formel $CH_2OH—(CH.OH)_3—COH$ durch Kombination mit einem optisch-aktiven Hydrazin, l-Menthylhydrazin, in ein Gemisch zweier nicht mehr gleich löslicher Hydrazone verwandelt worden, von denen das d-Arabinose-l-Menthylhydrazon zuerst auskristallisierte; aus diesem konnte dann die freie d-Arabinose gewonnen werden.

Die erwähnten Methoden beruhen auf den verschiedenen Eigenschaften der fertig gebildeten Verbindungen zweier Antipoden, wie man die entgegengesetzt aktiven Formen auch nennt, mit einem und demselben aktiven Körper, Verbindungen, die zueinander im Verhältnis der partiellen Racemie

stehen. Man kann aber auch zur Racemspaltung die Tatsache benutzen, daß partiell-racemische Verbindungen, wie aus Symmetriegründen verständlich, von vornherein mit ungleicher Geschwindigkeit gebildet werden. So gelang es Marckwald und Mc Kenzie auf die mit ungleicher Geschwindigkeit erfolgende Veresterung optisch entgegengesetzter Säuren durch denselben aktiven Alkohol eine Spaltungsmethode zu gründen, die mit r-α-Aethoxypropionsäure und l-Menthol durchgeführt wurde.

Die dritte von Pasteur angegebene Methode zur Spaltung von Racemverbindungen ist eine biochemische. Gewisse Sproß- und Spaltpilze, speziell Penicillium glaucum, zerstören durch ihre Lebenstätigkeit vielfach eine unter zwei aktiven Modifikationen und lassen die andere übrig. So entsteht durch diesen Pilz aus Traubensäure l-Weinsäure. Man kann auch aus den Mikroorganismen gewisse, kompliziert konstituierte optisch-aktive Körper, die Enzyme, isolieren, die sich in manchen Fällen gegenüber zwei optischen Antipoden verschieden verhalten, somit eine Trennung herbeiführen. So läßt nach E. Fischer das Enzym Emulsin von den zwei enantiomorphen Methyl-Glukosiden das eine unverändert, während es das andere, ohne selbst dabei angegriffen zu werden, in Methylalkohol und Glukose zerlegt.

Trotzdem nach den drei Pasteurschen Methoden d-Weinsäure aus vollständig synthetisierter Traubensäure erhalten werden kann, erscheint es zweifelhaft, ob man berechtigt ist von einer Totalsynthese der d-Weinsäure zu sprechen. Bei der zweiten Methode wird nämlich von einer optisch-aktiven Base Gebrauch gemacht, die wir in ihrer optisch-aktiven Form zunächst durch Totalsynthese nicht herstellen können, sondern der lebenden Natur entnehmen müssen, und bei der biochemischen Methode ist sogar die direkte Mitwirkung von Lebewesen erforderlich. Am ehesten könnte man noch bei der Methode der Auslese der Kristalle an eine Totalsynthese denken. Aber auch hier ist es schwer vorstellbar, daß sozusagen durch Urzeugung einmal ein Ueberschuß der einen aktiven Form entstanden sein sollte. Das Problem der totalen asymmetrischen Synthese ist trotz seiner Wichtigkeit, die darin liegt, daß optische Aktivität geradezu ein Kriterium der lebenden Substanz zu sein scheint, wohl noch nicht als vollständig gelöst zu betrachten.

Daß überall und nur da optische Aktivität auftritt, wo ein C-Atom mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist, ist zwar in den meisten Fällen zutreffend. Aber wir haben bereits am Beispiel der Mesoweinsäure gesehen, daß diese Regel auch Ausnahmen durch intramolekulare Kompensation der Asymmetrie erleiden kann. Hierin liegt natürlich kein Widerspruch gegen die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Nur muß man in einigermaßen komplizierten Fällen stets auf die allgemeinere ursprüngliche Auffassung von Pasteur zurückgehen und zusehen, ob das Molekül irgendeine Symmetrieebene besitzt oder nicht. Dies ist nicht nur in den Fällen vom Typus der Mesoweinsäure nötig, wo Moleküle trotz der Gegenwart asymmetrischer Kohlenstoffatome als solche inaktiv sind; sondern es gibt auch umgekehrt Fälle (man pflegt sie als Molekülasymmetrie zu bezeichnen), namentlich bei Ringverbindungen, in denen das Molekül keinerlei Symmetrieebene besitzt, trotzdem man schwer im einzelnen sagen kann, daß irgendein besonderes C-Atom mit vier verschiedenen Radikalen verbunden sei. Dahin gehören gewisse Derivate des Hexamethylenrings wie die aktiven Inosite.

β) Auftreten der Drehung bei anorganischen Körpern. Nachdem einmal beim Kohlenstoff die räumliche Betrachtungsweise eingeführt war, lag es nahe, auch bei anderen Elementen nach asymmetrischen Molekülen mit optischer Aktivität zu suchen. Da in der Natur aber keine Körper vorkommen, deren Aktivität an andere Bestandteile als den Kohlenstoff geknüpft ist, so war man ausschließlich auf die Synthese angewiesen. Diese führt aus den bereits oben auseinandergesetzten Gründen auch im günstigen Falle immer nur zu racemischen Gemischen, die erst einmal nach einer der bekannten Methoden getrennt werden müssen. Da für die Betrachtungsweise von van't Hoff und le Bel die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs wesentlich ist, so waren die Bemühungen vor allem auf Herstellung aktiver Derivate anderer, wenigstens unter Umständen vierwertiger Elemente gerichtet. So haben wir eine Anzahl aktiver Derivate von tetravalentem Schwefel, Selen, Silicium und Zinn kennen gelernt. Die Herstellung derartiger Verbindungen wird sehr durch ihre starke Neigung zur Autoracemisation, d. h. zur spontanen Umwandlung einer etwa entstehenden aktiven Form in ein Gemisch gleicher Mengen der beiden entgegengesetzten Modifikationen, erschwert. Um dem aktiven Molekül die nötige Beständigkeit zu geben, mußte man hier von der typischen Reaktionsträgheit der Kohlenstoffverbindungen Gebrauch machen. So erhalten denn alle bisher dargestellten aktiven Verbindungen der genannten Elemente kohlenstoffhaltige Reste an das Metallatom gebunden. Ein derartiger Körper ist z. B. Methyläthylpropylzinnjodid

$$\begin{matrix} CH_3 & & C_2H_5 \\ & Sn & \\ C_3H_7 & & J \end{matrix}$$

Es können natürlich nur solche Verbindungen in Betracht kommen, bei welchen die organischen Radikale nicht etwa selbst ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Das ist bei der eben genannten Zinnverbindung denn auch nicht der Fall.

Bei Elementen, deren Wertigkeit größer ist als vier, wird man vom stereochemischen Standpunkte aus erst recht die Möglichkeit asymmetrischer Moleküle vermuten dürfen. Aber die Wahl der räumlichen Formelbilder ist zunächst hier noch ziemlich willkürlich, und es ist daher nicht so leicht, von vornherein zu sehen, bei welchen Verbindungen man überhaupt optische Aktivität erwarten kann. Immerhin ist es gelungen, bei fünfwertigem Stickstoff optisch-aktive Salze quaternärer Ammoniumbasen herzustellen, bei welchen der Stickstoff außer an den sauren Rest an vier verschiedene Kohlenstoffradikale gebunden war. Das erste derartige Salz war das von Pope und seinen Mitarbeitern bereitete Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammonium-jodid. Auch hier besteht namentlich in Lösung eine starke Neigung zur Autoracemisation. In letzter Zeit ist es Werner gelungen, optisch-aktive komplexe Kobaltiverbindungen herzustellen, die nach ihm ein zweiwertiges aktives Kation enthalten; bei diesem soll sich das Kobaltatom im Zentrum eines Oktaeders befinden, dessen sechs Ecken in gewisser Weise durch die übrigen Bestandteile des komplexen Ions besetzt sind. Auch bei komplexen Chromiverbindungen wurden ähnliche Resultate erhalten.

γ) Betrag der Drehung (spezifisches und molekulares Drehungsvermögen; Saccharimetrie; Mutarotation). Wenn wir uns auch nun in weitgehendem Maße darüber klar geworden sind, in welchen Fällen Drehung überhaupt auftritt, so bleibt noch die Frage nach der Größe der Drehung, resp. nach der Abhängigkeit ihres Betrages von den Umständen, besonders von der chemischen Konstitution des Moleküls zu beantworten. Als Maß der Drehung dient bei aktiven Flüssigkeiten die sogenannte spezifische Rotation, d. h. die Drehung, welche eine Schicht ausüben würde, die bei einem Querschnitt von 1 qcm insgesamt 1 g Substanz enthält. Ist α der beobachtete Drehungswinkel, d die Dichte, l die Schichtlänge, so wäre die spezifische Rotation also

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}.$$

Es ist indes üblich die Länge l in Dezimetern zu messen, so daß sich die Zahlenwerte der spezifischen Drehung 10mal so groß stellen, wie sie sich aus der obigen Definition ergeben würden. Zur näheren Charakterisierung ist bei $[\alpha]$ noch die Temperatur und die Wellenlänge des Lichtes, auf welche sich die Beobachtung bezieht, hinzuzufügen. Der Ausdruck ist ebenso gebaut wie derjenige für die spezifische Rotation bei der magnetischen Drehung auf S. 1124. Nur fehlt die Bezugnahme auf eine Normalsubstanz (dort das Wasser). Diese war damals nötig, weil so die in der Definition noch unbestimmt gelassene Intensität des Magnetfeldes eliminiert wurde. Bei der natürlichen Drehung dagegen fehlt das magnetische Feld, und es fällt die genannte Unbestimmtheit weg. So erübrigt sich die Einbeziehung einer Normalsubstanz. Zu stöchiometrischen Vergleichen geeigneter als die Menge von 1 g ist die von 1 g-Mol, und so wird wie früher schon bei der magnetischen Drehung auch hier bei der natürlichen die Molekularrotation eingeführt, wobei man für diese also $M[\alpha]$ zu setzen hätte. Wenn man, wie oben erwähnt, die spezifische Drehung auf Dezimeter bezieht, so setzt man, um bequeme Zahlenwerte zu erhalten, die Molekularrotation:

$$[M] = \frac{M}{100}[\alpha].$$

Mit Hilfe der Molekularrotationen werden, wie schon oben beim Faraday-Effekt ausgeführt wurde (S. 1124), solche Schichten aktiver Flüssigkeiten miteinander verglichen, bei denen das Licht die gleiche Anzahl von drehenden Molekülen durchsetzt.

Bei Lösungen wird die spezifische Drehung so definiert, als ob das Lösungsmittel gar nicht vorhanden wäre. Die Dichte d einer einheitlichen Flüssigkeit kann gedeutet werden als die in 100 ccm enthaltene Masse derselben in Grammen. Bei einer Lösung nennt man die in 100 ccm enthaltene Menge der gelösten Substanz die Konzentration c, und es tritt daher an Stelle von d bei Lösungen der Ausdruck $\frac{c}{100}$. Dann wird also die spezifische Rotation einer Lösung:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc},$$

wobei l wieder in Dezimetern gemessen wird. Die Molekularrotation ist auch hier wieder, wie vorhin:

$$[M] = \frac{M}{100}[\alpha] = \frac{M\alpha}{lc}.$$

Man wird bei einer Lösung nicht ohne weiteres erwarten können, daß die so definierte spezifische und Molekularrotation von der Konzentration unabhängig werden. In der Tat ist dies im allgemeinen nicht der Fall. Auch variiert der Wert der Drehung von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Das geht so weit, daß sogar das Vorzeichen der Rotation sich umkehren kann. So zeigt die in Wasser rechtsdrehende d-Weinsäure eine Linksdrehung, wenn man sie in einem Gemisch von Aceton und Aether löst. Immerhin gibt es Fälle, in denen der Drehungswinkel der Kon-

zentration wenigstens sehr annähernd proportional ist, wo man also für beliebige Konzentrationen von einem bestimmten Werte der spezifischen Drehung sprechen kann.

Von praktischer Bedeutung ist, daß gerade der technisch so wichtige Rohrzucker in wässeriger Lösung einen derartigen Fall darbietet. Darauf gründet sich eine Methode zur Bestimmung dieses Zuckers, die Saccharimetrie. Es wird nämlich:

$$c = \frac{100\alpha}{[\alpha]l}.$$

Füllt man also ein Gefäß von gemessener Länge mit einer Zuckerlösung und hat man ein für allemal für eine bestimmte Wellenlänge bei Zimmertemperatur den Wert von $[\alpha]$ bestimmt, so kann man die jeweilige Konzentration des Zuckers berechnen. Für 20° und gelbes Natriumlicht ist $[\alpha]_D^{20^0} = 66{,}5$, so daß für eine Röhre von 2 dm Länge wird

$$c = 0{,}752\alpha_D^{20^0}.$$

Aber im allgemeinen liegen die Verhältnisse doch komplizierter als beim Rohrzucker, so daß der Angabe der spezifischen Drehung stets die Konzentration beigefügt werden muß. Die Zahlenwerte der spezifischen Drehung schwanken außerordentlich stark von Substanz zu Substanz. Am instruktivsten ist dabei das Verhalten verschiedener hydroxylhaltiger Körper bei Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch gewisse Metalle wie Uran, Molybdän und Wolfram. Freie Weinsäure von der Konzentration 2,5 in wässeriger Lösung hat den Wert $[\alpha]_D^{17^0} = 13{,}2^0$. Setzt man hierzu Ammoniummolybdat, so steigt infolge der Bildung der komplexen Molybdänweinsäure der Wert der Drehung im Verhältnis 781 zu 13,2 an! Allgemeine Regeln dagegen lassen sich vor der Hand über den Zusammenhang zwischen Drehung und Konstitution kaum angeben.

Einen Versuch in dieser Richtung hatte Ph. A. Guye gemacht. Er behauptete, der Betrag der Drehung sei eine durch das sogenannte Asymmetrieprodukt dargestellte Funktion der Massen der vier am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Radikale. Aber dieser Satz bewährte sich auf die Dauer nicht. Auch eine von van't Hoff vermutete allgemeinere Beziehung, nach der bei Molekülen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen die durch die einzelnen Teile des Moleküls verursachten Drehungen sich einfach superponieren sollten, hat der genaueren Prüfung durch Rosanoff nicht standgehalten. So bleiben zurzeit nur einige speziellere Regeln, von denen außer dem bereits erwähnten Einfluß der Metallsubstitution in Hydroxylen und dem mehr in die Elektrochemie als in die Stereochemie gehörigen Satze von Landolt-Oudemans über die Unabhängigkeit des Drehungsvermögens vom inaktiven Ion bei aktiven Elektrolyten, die auf die Kohlenstoffdoppelbindungen bezügliche die wichtigste ist. Wie Walden bemerkt hat und wie namentlich durch eingehendere Untersuchungen von Th. Percy Hilditch bestätigt wurde, bedingt die Doppelbindung als solche allgemein eine Erhöhung des Drehungsvermögens. Dies ist um so interessanter, als auf dem Gebiete der einfachen Brechung bekanntlich die Aethylenbildung eine ganz ähnliche Rolle spielt und auch die Absorption in deutlichem Zusammenhang mit der Drehung beim Uebergang vom gesättigten zum ungesättigten Zustand eine Verstärkung erfährt.

Außer von Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel usw. hängt die spezifische Drehung in vielen Fällen auch noch von der Zeit ab. Eine wässerige Lösung von Traubenzucker (d-Glukose) vermindert, wie zuerst Dubrunfaut bemerkt hat, ihr Drehungsvermögen allmählich bis auf die Hälfte des Wertes, den sie unmittelbar nach der Bereitung zeigte. Diese unbeständige anfängliche Drehung wurde demgemäß als Birotation (Doppeldrehung) bezeichnet. Die Erscheinung wurde später auch bei anderen Zuckern sowie bei Oxysäuren und Laktonen aufgefunden, und da sich herausstellte, daß das Verhältnis 2:1 nur gerade beim Traubenzucker zutrifft, so wurde der allgemeinere Name Multirotation für das Phänomen gewählt. Endlich da, z. B. bei Maltose, zuweilen auch ein Anwachsen der ursprünglichen Drehung mit der Zeit beobachtet wird, so wurde der allgemeinere, wohl am meisten passende Name Mutarotation (Drehungsänderung) in Vorschlag gebracht. Die ganze Erscheinung hat an sich nichts Ueberraschendes. Die Aenderung der Drehung zeigt, da jedem chemischen Individuum eine bestimmte Rotation zukommt, nur, daß sich die gelöste Substanz zunächst in einem instabilen Zustand befindet und daß sie allmählich einen stabileren annimmt. Was die spezielle Natur des Umwandlungsprozesses in Lösung betrifft, so hat sich wenigstens in den am besten aufgeklärten Fällen gezeigt, daß der stabile Endzustand einem Gleichgewicht zweier Tautomeren entspricht. Für die gewöhnliche d-Glukose ist $[\alpha]_D = +105^0$; es läßt sich aber auch eine Modifikation in festem Zustande herstellen, für welche $[\alpha]_D = +22{,}5^0$. Die Drehung der ersteren Form nimmt in Lösung ab, die der zweiten zu, bis man in beiden Fällen den Wert $[\alpha]_D = +52{,}5^0$ erreicht. Die Lösung stellt somit ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch der beiden Modifikationen des Traubenzuckers dar.

Literatur. *Zusammenfassende Arbeiten.* ***W. Voigt**, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908. Zum Kerr- und Faraday-Effekt.* — ***Th. Liebisch**, Physikalische Krystallographie.*

Leipzig 1891. — **F. Pockels**, *Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig und Berlin 1906. Natürliche Drehung in Kristallen.* — **H. Landolt**, *Das optische Drehungsvermögen. 2. Auflage. Braunschweig 1898. Natürliche Drehung in isotropen Körpern.* — **A. Werner**, *Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904.* — **A. Byk**, *Spaltbarkeit von Racemverbindungen. Zeitschr. f. physikal. Chemie, 49, 1904.* — **M. Scholtz**, *Die optisch aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliciums und Stickstoffes. F. B. Ahrens' Chemisch-technische Vorträge XI. Stuttgart 1906. Stereochemie.* — *Einige grundlegende Arbeiten:* **H. de Sénarmont**, *Ann. d. Ch. e. Phys. [3]* 20, *1847.* — **J. Kerr**, *Phil. Mag. [5]* 3, *1877.* — **M. Faraday**, *Exp. Res.*, 19, *1845 in Ostwalds Klassiker der exakten Wissensch., No. 136.* — **D. Macaluso und O. M. Corbino**, *Compt. rend., 127, 1898.* — **D. F. J. Arago**, *Gilberts Annalen d. Physik,* 40, *1812.* — **A. J. Fresnel**, *Ann. Chim. Phys., [1]* 28, *1825.* — **E. Reusch**, *Pogg. Ann.,* 138, *1869.* — **J. Herschel**, *Trans. Cambr. Phil. Soc.,* 1, *1821.* — **B. Minnigerode**, *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beil., Bd.* 5, *1887.* — **J. B. Biot**, *Bull. de la Soc. Philomat. 1815.* — **L. Pasteur** *in Ostwalds Klassiker der exakten Wissensch., No.* 28. — **J. A. Le Bel**, *Bull. de la Soc. Chim., [2]* 22, *1874.* — **J. H. Van't Hoff**, *Bull. de la Soc. chim., [2]* 23, *1875.* — **A. P. Dubrunfaut**, *Compt. rend.,* 23, *1846.*

A. Byk.

Dreikantner

werden mit mehr oder minder ebenen Flächen und mit Kanten versehene Geschiebe genannt, deren Flächen entweder durch Windschliff oder durch die Bewegung eines Gletschers und Reiben auf der Unterlage (Facettengeschiebe) hervorgebracht sind (vgl. die Artikel „Atmosphäre" und „Eis").

Drift

nannte man die Verbreitung von Gesteinsmaterial durch schwimmende Eisberge (vgl. den Artikel „Eis").

Druck.

1. Definition des Druckes. 2. Der Druck bei rein gasförmigen Systemen. 3. Der Druck bei Systemen, die eine Flüssigkeit enthalten. 4. Der Druck bei Systemen, die eine feste Phase enthalten. 5. Der Einfluß des Druckes auf chemische Systeme.

1. Definition des Druckes. Der Druck ist definiert als die senkrecht zur Fläche auf die Flächeneinheit wirkende Kraft. Im absoluten Maßsystem ist die Einheit des Druckes jene, bei der die Kraft eins (eine Dyne) auf die Fläche eins wirkt. Praktisch wird meist der Druck einer Atmosphäre als Einheit genommen, es ist dies das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 qcm Querschnitt, bei 0°, in Meereshöhe, bei 45° geographischer Breite. Eine Atmosphäre ist also gleich 76.13,332.980,6 $= 1013200 \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}^2}$. Für wissenschaftliche Zwecke wird bisweilen das Megabar gleich $1000000 \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}^2}$ gleich 0,98703 Atmosphären als Einheit benutzt.

Im nachfolgenden wird wesentlich nur die Bedeutung des Druckes für chemische Systeme besprochen; mehr physikalische Größen wie Lichtdruck, Winddruck u. a. m. werden an anderer Stelle besprochen (s. den Artikel „Strahlende Aetherenergie" u. a.).

2. Der Druck bei rein gasförmigen Systemen. Wir haben in den Gasen Gebilde, die auf eine sie umschließende Wand einen Druck ausüben. Man mißt den Druck mit Hilfe eines Manometers. Diese lassen sich nach verschiedenen Grundsätzen konstruieren. Einmal kann man den Druck auf eine Flüssigkeit wirken lassen, die in einem zweischenkligen Rohre sich befindet und in dem einen Schenkel an das Gas, im anderen Schenkel an ein Vakuum grenzt; der hydrostatische Druck der Flüssigkeit hält dem Gasdruck das Gleichgewicht. Man hat dann ein Flüssigkeitsmanometer, zu denen z. B. das Quecksilberbarometer gehört. Oder man hält dem Gasdruck durch die elastische Kraft einer Feder, einer Metallmembran u. a. das Gleichgewicht und erhält so die Feder- und Dosenmanometer u. a. Für die Messung sehr kleiner Gasdrucke dient das sogenannte Mac Leodmanometer, auf das hier nur hingewiesen werden kann.

Solange die Drucke nicht zu hoch sind, gehorchen die schwer verdichtbaren Gase bekanntlich dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz (vgl. die Artikel „Gase," „Mechanochemie"). Hier seien nur nochmals folgende Punkte hervorgehoben: der Druck ist dem Volumen umgekehrt proportional, er nimmt geradlinig mit steigender Temperatur zu und zwar pro Grad um $^1/_{273}$; hat man gleiche Volume chemisch einheitlicher Gase, so üben sie den gleichen Druck aus, falls die in dem Volumen vorhandene Stoffmenge im Verhältnis der Molargewichte zueinander stehen; speziell üben die Molargewichte der verschiedenen Gase in einem Volum von 22 412 ccm bei 0° einen Druck von einer Atmosphäre aus. Dieser Druck ist der Normaldruck eines Gases.

Bei höheren Drucken, ferner bei Dämpfen gilt das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz nicht mehr; man hat verschiedene verwickel-

tere Gleichungen zur Darstellung der dann geltenden Beziehungen vorgeschlagen; von besonderer Bedeutung ist die Gleichung von van der Waals (vgl. insbesondere die Artikel „Gase", „Mechanochemie", „Aggregatzustände"). Während man zu dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz unter der Annahme gelangen kann, daß ein Gas aus kleinsten, elastischen Teilchen besteht, die in lebhafter Bewegung sind und sich nicht anziehen, muß man nach van der Waals annehmen, daß diese kleinsten Teilchen eine Anziehung aufeinander ausüben. Diese bedingt den sogenannten „Binnendruck", und dieser muß zum manometrisch gemessenen Druck hinzuaddiert werden, wenn man den Druckeinfluß in einen ähnlich einfachen Zusammenhang mit Temperatur und Volum setzen will, wie es bei dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz geschieht.

Die van der Waalssche Gleichung gab nun nicht bloß Auskunft über die Abweichung stärker verdichteter Gase vom Boyle-Gay Lussacschen Gesetz, sondern machte auch die eigentümlichen Beziehungen verständlich, die zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustand existieren und die man als kritische Erscheinungen bezeichnet. Es ist bekanntlich möglich, ohne Verdampfungserscheinungen stetig vom flüssigen Zustand in den gasförmigen überzugehen und umgekehrt vom gasförmigen, stark komprimierten in den flüssigen; ferner muß ein ganz bestimmter Druck (bei einer bestimmten höchsten Temperatur und einem bestimmten Volum) vorhanden sein, damit sich ein Gas überhaupt zu einer Flüssigkeit verdichten läßt. Dieser kritische Druck läßt sich, wie die kritische Temperatur und das kritische Volum, aus der van der Waalsschen Gleichung vorausberechnen, und er stimmt mit den experimentell gefundenen Werten überein.

Wenn man in einem Raume kein chemisch einheitliches Gas hat, sondern ein Gemisch verschiedener Gase hat, so gibt ein mit diesem Raum kommunizierendes Manometer einen Druck an, den man als den Gesamtdruck bezeichnet. Für diesen gilt bei den schwer verdichtbaren Gasen und nicht zu hohen Druckwerten gleichfalls das Boyle-Gay Lussacsche-Gesetz. Die Beziehungen, die für leicht verdichtbare Gase und hohe Drucke gelten, werden recht verwickelt, da man nicht nur mit der Anziehung zwischen den gleichartigen Molekülen jedes einzelnen Gases zu rechnen hat, sondern auch mit der fast immer unbekannten Anziehung zwischen den verschiedenartigen Molekülen.

Liegen die Verhältnisse so, daß das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz gilt, so läßt sich nachweisen, daß jedes einzelne Gas im Gemisch einen Partialdruck ausübt, der ebenso groß ist, als wenn das betreffende Gas allein in dem Raum vorhanden wäre. Unmittelbar läßt sich dieser Partialdruck selten messen. Es gelingt dies, wenn man eine Wand zur Verfügung hat, die nur für das eine Gas im Gasgemisch durchlässig ist. So ist z. B. glühendes Platin durchlässig für Wasserstoff; man kann also den Partialdruck des Wasserstoffs in einem Gasgemisch bestimmen, wenn man diesen durch ein glühendes Platinfenster mit einem evakuierten Raum kommunizieren läßt; ein mit letzterem verbundenes Manometer zeigt den Partialdruck des Wasserstoffs. Im allgemeinen läßt sich der eben erwähnte Satz dadurch beweisen, daß man durch Analyse die Menge jedes einzelnen Gases im Gemisch feststellt und die Summe der daraus berechenbaren Partialdrucke bildet; sie ist gleich dem Gesamtdruck.

3. Der Druck bei Systemen, die eine Flüssigkeit enthalten. Uebt man auf eine einen Raum völlig füllende Flüssigkeit einen Druck aus, so ist es die Kompressibilität, die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit, welche die dann auftretenden Volumänderungen bestimmt. Die van der Waalssche Gleichung zeichnet sich dadurch aus, daß sie auch über diese Erscheinungen bei chemisch einheitlichen Flüssigkeiten Auskunft gibt. Allerdings ist der durch die Anziehung der Moleküle bedingte Binnendruck, der bei den dichtgedrängten Flüssigkeitsmolekülen den äußeren Druck meist weitaus übersteigt, bisher nicht direkt meßbar gewesen (vgl. den Artikel „Mechanochemie").

Bringt man eine chemisch einheitliche Flüssigkeit in einen leeren Raum, so wird im allgemeinen ein Teil der Flüssigkeit verdampfen, und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Flüssigkeit neben ihrem Dampf vorhanden ist. Dieser Zustand ist eindeutig durch den Druck des Dampfes, den Dampfdruck, gegeben, der seinerseits nur von der Temperatur abhängt. Es ist wichtig zu bemerken, daß der Wert dieses Dampfdrucks für eine bestimmte Flüssigkeit und eine bestimmte Temperatur sich nicht ohne weitere ergänzende Ueberlegungen aus der van der Waalsschen Gleichung ableiten läßt. Nach dem oben erwähnten Gesetz über die Partialdrucke der Einfluß eines indifferenten, schwer komprimierbaren Gases bei niedrigen Drucken so gering, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit in einem mit Luft usw. von Atmosphärendruck erfüllten Raum von dem im Vakuum gemessenen Dampfdruck praktisch nicht verschieden ist.

Man kann den Dampfdruck einer Flüssigkeit nach verschiedenen Methoden bestimmen. Wenn man etwas von der Flüssigkeit in das Vakuum eines Barometers bringt, so

wird durch den Druck der verdampfenden Flüssigkeit die Quecksilbersäule um einen Betrag herabgedrückt, der dem Dampfdruck entspricht. Es ist dies die statische Methode der Dampfdruckbestimmung. Man benutzt sie häufig in der Form einer Differentialmethode: man bringt die beiden Flüssigkeiten, deren Dampfdruckunterschied man messen will, je in ein gesondertes Gefäß, verbindet die beiden Gefäße mit den beiden Schenkeln eines U-förmig gebogenen Manometers und evakuiert; der Unterschied in der Höhe der Manometerflüssigkeit in den beiden Schenkeln ergibt den Dampfdruckunterschied.

Die dynamische Methode der Messung des Dampfdruckes besteht darin, daß man ein bekanntes Volum eines indifferenten Gases durch die Flüssigkeit leitet und in einer Vorlage die Menge der mitgeführten Flüssigkeit bestimmt. Aus der in dem gegebenen Volum enthaltenen Menge ergibt sich nach den Gasgesetzen der Druck des Flüssigkeitsdampfes, und dieser ist gleich dem Dampfdruck, wenn das Gas beim Durchperlen durch die Flüssigkeit Zeit gehabt hat, sich mit dem Dampf zu sättigen.

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit ist im höchsten Grade von der Temperatur abhängig, und zwar wächst er stark mit steigender Temperatur. Erhitzt man eine Flüssigkeit, so beobachtet man bekanntlich bei einer für sie charakteristischen Temperatur, daß die Verdampfung nicht bloß an der Oberfläche vor sich geht, sondern daß auch im Innern sich Dampfblasen entwickeln, und daß weitere Wärmezufuhr keine Temperaturerhöhung, sondern nur weitere Verdampfung zur Folge hat. Die Flüssigkeit siedet, und diese Temperatur ist der Siedepunkt der Flüssigkeit, d. i. die Temperatur, bei der der Dampfdruck dem von außen lastenden Atmosphärendruck gleich ist. Der Siedepunkt hängt deshalb von der Größe des Druckes der äußeren Atmosphäre ab; er sinkt, wenn man letzteren dadurch verringert, daß man sich z. B. auf eine größere Höhe über den Meeresspiegel begibt, oder wenn man die Flüssigkeit in ein Vakuum bringt; er steigt, wenn man die Flüssigkeit in einem Raum höheren Druckes sieden läßt. Man kann daher den Dampfdruck einer Flüssigkeit auch in der Weise bestimmen, daß man in einem evakuierten Raum den Unterdruck bestimmt, bei dem die Flüssigkeit siedet. Der Siedepunkt ist eine der wichtigsten Eigenschaften zum Kennzeichnen einer Flüssigkeit.

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur läßt sich im allgemeinen nicht durch einfache Formeln wiedergeben. Folgende Dampfdruckformeln sind wichtig und werden häufig angewendet. Von älteren besonders die Formel von Bertrand

$$p = G\left(\frac{T-l}{T}\right)^{50},$$

hier ist T die absolute Temperatur, G und l sind Konstante, die für die verschiedenen Flüssigkeiten charakteristisch sind. Nernst benutzt eine Formel

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3,5}{R}\ln T - \frac{\varepsilon}{R}T + i + \ln R.$$

Es bedeutet λ_0 die Kondensationswärme der Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante, ε und i sind auch konstant, und zwar ist i die Integrationskonstante, die für den betreffenden Stoff charakteristisch ist. Diese Formel bewährt sich vor allem bei niedrigen Temperaturen. Bei mittleren und höheren scheint ihr eine neuerdings von Cederberg vorgeschlagene überlegen zu sein; sie lautet

$$\ln p = \left(A - B\frac{\vartheta}{T}\right)^{1/2} - C.$$

A, B und C sind konstant, ϑ ist die kritische Temperatur. Daß es zweckmäßig ist, letztere in die Dampfdruckformel einzuführen, kann nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß die Dampfdruckkurve oben mit den kritischen Werten von Druck und Temperatur endet; der Begriff der Verdampfung verliert ja dort seine Bedeutung, Dampf und Flüssigkeit werden identisch.

Im allgemeinen verlaufen die Dampfdruckkurven chemisch nicht allzu verschiedener Flüssigkeiten ziemlich ähnlich. Man hat daher eine Reihe von Beziehungen gefunden, welche die Dampfdrucke und Siedepunkte einer Flüssigkeit aus den für eine andere geltenden Werten zu berechnen erlauben. Von diesen sei nur die Regel von Ramsay und Young erwähnt, welche lautet

$$\frac{T_1}{T_2} = \text{konstans};$$

hier sind T_1 und T_2 die Siedepunkte zweier Flüssigkeiten in absoluter Zählung bei gleichem Druck.

Die Aenderung des Dampfdruckes mit der Temperatur steht in sehr engem Zusammenhang mit der Verdampfungswärme. Dies ergibt sich als eine Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre und zwar lautet die betreffende Beziehung

$$\lambda = T\,(v_d - v_{fl})\,\frac{dp}{dT},$$

Hier ist λ die molekulare Kondensationswärme (das Produkt aus der Kondensationswärme pro Gramm und dem Molargewicht), T ist die Temperatur in absoluter Zählung, v_d das Molarvolum des Dampfes v_{fl} das der Flüssigkeit, p der Dampfdruck. Vernachlässigt man v_{fl} neben v_d und setzt für letzteres

den nach der Boyle-Gay Lussacschen Gleichung geltenden Wert, so erhält man

$$\lambda = RT^2 \frac{d\ln p}{dT},$$

wo R die Gaskonstante ist. Dies Gesetz wurde von Clapeyron, später von Clausius als erste Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre abgeleitet.

Man könnte die Gleichung integrieren, indem man für den Differentialquotienten einen Wert aus einer der oben erwähnten Dampfdruckformeln ableitet. Die oben erwähnte Formel von Nernst wurde umgekehrt in der Weise gewonnen, daß diese Clapeyron-Clausiussche Gleichung nach Einsetzen einer empirischen Beziehung für λ integriert wurde.

Es gilt auch hier wieder eine Beziehung, die verschiedene Flüssigkeiten miteinander zu vergleichen erlaubt; nämlich die Regel von Trouton

$$\frac{\lambda}{T} = \text{konstans};$$

hier ist λ die molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkt, T die Siedetemperatur in absoluter Zählung. Nur bei den sogenannten normalen Flüssigkeiten ist diese Regel erfüllt.

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit hängt auch von der Krümmung ihrer Oberfläche ab. Wie sich gleichfalls aus dem zweiten Hauptsatz ableiten läßt, ist der Dampfdruck über einer konkaven Oberfläche kleiner, über einer konvexen größer als über einer ebenen Oberfläche. So kommt es, daß kleinere Tropfen einen größeren Dampfdruck haben als große, und die Erfahrung bestätigt dies bei der bekannten Erscheinung, daß ein Beschlag aus kleineren Tröpfchen sich im Laufe der Zeit zu einem größeren Tropfen vereinigt. Die betreffende Formel lautet

$$p_\omega = p \pm \frac{2\sigma\varrho_d}{\varrho_{fl} r};$$

hier ist p_ω der Dampfdruck über der gekrümmten Oberfläche, p der über der ebenen, σ ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, ϱ_d die Dichte des Dampfes, ϱ_{fl} die der Flüssigkeit, r der Krümmungsradius, das +-Zeichen bezieht sich auf eine konvexe, das —-Zeichen auf eine konkave Oberfläche. Wie man sieht ist für die Größe dieses Effekts vor allem auch die Größe der Oberflächenspannung maßgebend.

Wenn man auf eine Flüssigkeit mit einem Stempel drückt, der für den Dampf durchlässig ist, nicht aber für die Flüssigkeit, so tritt eine Steigerung des Dampfdrucks ein. Auch dieser Fall einer Pressung läßt sich thermodynamisch vollständig darstellen (vgl. den Artikel „Mechanochemie").

Hat man in der Flüssigkeit einen zweiten Stoff gelöst, so kann man zwei Grenzfälle unterscheiden: entweder der Stoff ist leichtflüchtig und befindet sich dann neben dem Dampf des Lösungsmittels reichlich im Gasraum, oder er ist schwerflüchtig, und der Gasraum enthält wesentlich nur den Dampf des Lösungsmittels.

Es sei zunächst der erste Fall betrachtet. Man kann dann offenbar den Dampfdruck entweder auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit oder auf die des Dampfes beziehen. Zeichnet man die Dampfdrucke als Ordinaten, die Zusammensetzungen der Flüssigkeit und des Dampfes als Abszissen auf, so erhält man zwei Kurven, von denen die auf den Dampf bezügliche stets unterhalb der anderen verlaufen muß, wie aus thermodynamischen Betrachtungen folgt; der Dampfraum muß nämlich stets mehr von dem flüchtigeren Stoff (höchstens ebensoviel) enthalten wie die Flüssigkeit.

Was den allgemeinen Verlauf derartiger Kurven anbetrifft, so hat man bei in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten die nachfolgenden Fälle zu unterscheiden, die in Figur 1 graphisch dargestellt sind; hier

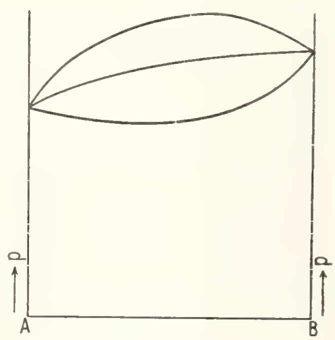


Fig. 1.

sind die Ordinaten die Dampfdrucke, die Abszissen die Gehalte der Flüssigkeit B in der Flüssigkeit A, die beiden äußersten Ordinaten beziehen sich auf die reinen Stoffe. Man hat also entweder einen gleichmäßigen Verlauf der Kurve zwischen den beiden Endpunkten oder eine Kurve mit einem Maximum oder eine mit einem Minimum. Es ergibt sich nun aus dem gleichen thermodynamischen Grund wie oben, daß bei der Zusammensetzung, die dem Maximum und Minimum entspricht, der Dampf die gleiche Zusammensetzung haben muß wie die Flüssigkeit; letztere destilliert also in diesem Punkte ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung. Derartige Flüssigkeiten unterscheiden sich dadurch von chemischen Verbindungen, daß dieser Punkt durch Destillation nicht veränderbarer Zusammensetzung sich ändert,

wenn man den Druck ändert, und daß die Zusammensetzung nicht stöchiometrisch ist. Solche „ausgezeichnete Lösungen", wie sie Ostwald nennt, treten häufig auf, z. B. bei Wasser und den Halogenwasserstoffsäuren.

Sind die Flüssigkeiten nicht in allen Verhältnissen mischbar, so erscheinen innerhalb bestimmter Grenzen der Zusammensetzung zwei flüssige Phasen. Aus der sogenannten Phasenregel (vgl. den Artikel „Phasenregel") folgt nun, daß, solange diese beiden Phasen vorhanden sind, nur ein einziger Dampfdruck mit ihnen im Gleichgewicht ist. Auf weitere Einzelheiten dieser Dampfdruckkurven kann hier nicht eingegangen werden.

Im zweiten Grenzfall enthält der Gasraum den gelösten Stoff in äußerst geringen Mengen, im wesentlichen also nur den Dampf des Lösungsmittels. Es ergibt sich nun, daß in diesem Fall der gelöste Stoff stets eine Erniedrigung des Dampfdrucks bewirkt. Solange die Konzentration des gelösten Stoffes so gering ist, daß man von verdünnten Lösungen sprechen kann, gelten für diese Dampfdruckserniedrigung einige einfache Gesetzmäßigkeiten: die Dampfdruckserniedrigung ist der Konzentration proportional und Stoffe, die nicht elektrolytisch dissoziiert sind, erzeugen in äquimolaren Konzentrationen die gleiche relative Dampfdrucksverminderung; letztere ist ferner unabhängig von der Temperatur.

Ist der gelöste Stoff elektrolytisch dissoziiert, so ist die relative Dampfdruckserniedrigung größer, weil die Molekülzahl vermehrt ist; man kann aus dieser vergrößerten Dampfdruckserniedrigung den Dissoziationsgrad ableiten.

Es ergibt sich ferner aus der Tatsache der Dampfdruckserniedrigung die Notwendigkeit, daß der Siedepunkt derartiger Lösungen erhöht sein muß; denn offenbar wird, da der Dampfdruck der Lösung kleiner ist, der Atmosphärendruck erst bei einer höheren Temperatur erreicht werden. Für die Siedepunktserhöhung gelten, wie leicht einzusehen ist, ganz entsprechende Gesetze: Proportionalität mit der Konzentration, gleiche Erhöhung durch äquimolare Mengen, Möglichkeit der Berechnung des Dissoziationsgrades. Bekanntlich ist die vor allem von Beckmann ausgearbeitete Messung der Siedepunktserhöhung eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Molargewichts gelöster Stoffe.

Wie van't Hoff nun zeigte, hängt die Fähigkeit eines schwerflüchtigen, gelösten Stoffes, den Dampfdruck zu erniedrigen, eng mit einer anderen Eigenschaft desselben zusammen, nämlich mit dem sogenannten osmotischen Druck, der ein Maß für das Bestreben ist, mit dem der gelöste Stoff sich im Lösungsmittel zu verbreiten sucht. Man kann sich von seiner Existenz in ähnlicher Weise überzeugen, wie von der des Partialdruckes, nämlich mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand. Pfeffer konstruierte eine solche, indem er in den Poren einer Tonzelle Membranen von Ferrocyankupfer erzeugte: Wasser konnte durch eine derartige Zelle durchtreten, nicht aber gelöster Rohrzucker. Tauchte er nun diese Zelle, die mit einem Steigrohr und einem Manometer versehen war und eine Rohrzuckerlösung enthielt, in reines Wasser, so drang das Wasser von außen in die Zelle und bewirkte solange ein Steigen der Flüssigkeit im Steigrohr bis ein bestimmter Gleichgewichtsdruck im Manometer erreicht war. Da der gelöste Stoff durch die halbdurchlässige Wand verhindert war seinem Verbreitungsbestreben gemäß sich in der äußeren Flüssigkeit zu verteilen, so drang Flüssigkeit zu ihm hinein, bis der Druck der Manometerflüssigkeit diesem Eindringungsbestreben das Gleichgewicht hielt.

Für diesen osmotischen Druck leitete van't Hoff die wichtigen, nach ihm benannten Gesetze der verdünnten Lösungen ab, die völlig den Gasgesetzen entsprechen

$$PV = RT,$$

hier ist P der osmotische Druck, V das Volum der Lösung, in dem ein Mol des gelösten Stoffes enthalten ist, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Es folgt aus dieser Gleichung: der osmotische Druck ist der Konzentration proportional, er ist gleichgroß für äquimolare Lösungen nichtdissoziierter Stoffe, er ist proportional der absoluten Temperatur. Eine Lösung, die ein Mol im Liter enthält, übt also bei 0° einen osmotischen Druck von 22,41 Atmosphären aus.

Durch thermodynamische Betrachtungen lassen sich die eben erwähnten Gesetze der Dampfdruckserniedrigung und damit auch die der Siedepunktserhöhung als notwendige Folgerungen aus dem van't Hoffschen Gesetz ableiten.

Die Messung des osmotischen Druckes bietet experimentell außerordentliche Schwierigkeiten. Es liegt dies daran, daß es sehr schwer ist, einwandfreie halbdurchlässige Wände herzustellen (H. N. Morse).

Die Theorie der Dissoziation der Elektrolyte fordert, daß die Erhöhung der Molekelzahl sich in einer Erhöhung des osmotischen Druckes äußert. Unmittelbar hat sich dieser bisher mit Sicherheit nicht messen lassen, da man keine zuverlässige, halbdurchlässige Membranen für diese Stoffe besitzt. Aber die sogenannten isotonischen Messungen an Pflanzenzellen — bei denen man Lösungen gleichen osmotischen Druckes vergleicht (s.

den Artikel „Lösungen") — haben zu dem erwarteten Ergebnis geführt.

Was den Dampfdruck und osmotischen Druck der kolloiden Lösungen anbetrifft, so kann man diese als Lösungen von Stoffen ansehen, die ein sehr großes Molekulargewicht haben, obwohl das Ultramikroskop ihren heterogenen Charakter bewiesen hat; es hat sich aber herausgestellt, daß die Eigenschaften der homogenen Lösung stetig in die der heterogenen kolloiden Lösung übergehen.

Da das Molekulargewicht groß ist, die in Lösung befindliche Menge aber klein, so verhalten sich die kolloiden Lösungen wie sehr verdünnte Lösungen, die Dampfdruckverminderung und damit auch die Siedepunkterhöhung ist daher sehr gering. Auch der osmotische Druck ist klein; da er aber, wie oben erwähnt, für verhältnismäßig verdünnte Lösungen schon beträchtliche Werte annimmt, so gibt es eine Reihe kolloid gelöster Stoffe, bei denen er sich direkt messen läßt, zumal man hier bezüglich halbdurchlässiger Wände nicht in Verlegenheit ist: eine Reihe Membranen (Pergament, Kollodium u. a.) sind ja für Wasser, nicht aber für kolloid gelöste Stoffe durchlässig. Aber in den bisher untersuchten Fällen hat sich eine andere Schwierigkeit ergeben: die kolloid gelösten Stoffe waren elektrolytisch dissoziiert und erlitten eine Hydrolyse; die gleichzeitige Anwesenheit eines kolloiden und eines kristalloiden Elektrolyten bedingt aber eigentümliche Gleichgewichtsverhältnisse, so daß der beobachtete osmotische Druck keine einfache Bedeutung hat (Donnan.)

4. Der Druck bei Systemen, die eine feste Phase enthalten. Bezüglich des Verhaltens einer festen Phase unter dem Einfluß eines mechanischen Druckes (Kompressibilität, elastische Eigenschaften u. a. m.) sei wiederum auf den Artikel „Mechanochemie" verwiesen.

Bringt man einen festen Stoff — es handelt sich im folgenden zunächst nur um kristallinisch-feste Stoffe — in einen leeren Raum bezw. einen Gasraum, so tritt wie bei einer Flüssigkeit Verdampfung ein, und es existiert ein für die Temperatur charakteristischer Dampfdruck. Für den Dampfdruck chemisch einheitlicher, fester Stoffe gilt zunächst dasselbe, was für den Dampfdruck von Flüssigkeiten gilt. Er ist allerdings im allgemeinen sehr viel kleiner, kann daher selten unmittelbar statisch gemessen werden; meist verwendet man die dynamische Methode zu seiner Bestimmung. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist der ähnlich, wie sie bei den Flüssigkeiten beschrieben wurde. Beim Steigen der Temperatur schneidet im allgemeinen die Dampfdruckkurve des festen Stoffes die der Flüssigkeit im Schmelzpunkt. Weniger häufig kommt es vor, daß der Dampfdruck des festen Stoffes noch vor Erreichen des Schmelzpunktes den Wert einer Atmosphäre erreicht und der feste Stoff sublimiert. Erhöht man den Druck, so gelangt man auch in diesen Fällen zum Schmelzpunkt. Wie der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ des Dampfdrucks einer Flüssigkeit nach früheren Ausführungen mit der Verdampfungswärme zusammenhängt, so hängt der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ des Dampfdruckes eines festen Stoffes mit der Sublimationswärme zusammen.

Das, was früher über das Verhalten des Dampfdrucks flüssiger Lösungen gesagt wurde, läßt sich auf das Verhalten „fester Lösungen", der sogenannten Mischkristalle, übertragen.

Wie eben erwähnt, ist der Punkt S, in dem sich die Dampfdruckkurve des festen Stoffes AB (s. Fig. 2, in der die Abszissen

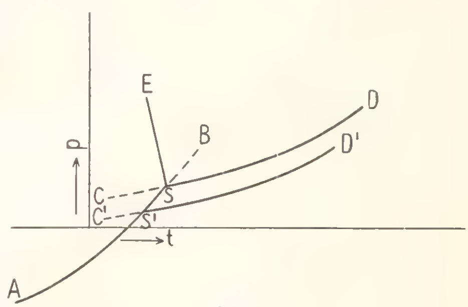


Fig. 2.

Temperaturen, die Ordinaten Drucke bedeuten) und die der Flüssigkeit CD schneiden, der Schmelzpunkt. Das gestrichelt gezeichnete Stück SC entspricht dem Dampfdruck einer überkalteten Flüssigkeit, während eine Ueberhitzung des festen Stoffes entsprechend der Linie SB unter ganz zuverlässigen Bedingungen kaum beobachtet worden ist.

Die Dampfdruckkurve C′D′ der Lösung eines schwerflüchtigen Stoffes liegt nach früheren Betrachtungen unterhalb der der reinen Flüssigkeit. Scheidet sich aus der Lösung beim Gefrieren das Eis des reinen Lösungsmittels ab (keine Mischkristalle), so handelt es sich offenbar darum, daß sich die Dampfdruckkurve AB des festen Stoffes mit der der Lösung C′D′ schneidet. Wie man aus der Figur ersieht, liegt der Gefrierpunkt S′ der Lösung tiefer als der des reinen Lösungsmittels. van 't Hoff hat gezeigt, daß sich die Gesetze der Gefrierpunkterniedrigung wiederum aus denen des osmotischen Druckes ableiten lassen.

Im Punkte S mündet nun noch eine dritte

Linie, nämlich die Schmelzdruckkurve SE, welche das Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken und Temperaturen beschreibt. S ist ein sogenannter Tripelpunkt (vgl. den Artikel „Phasenlehre"), der die einzigen Werte von Druck und Temperatur angibt, bei denen alle drei Phasen — fester Stoff, Flüssigkeit, Dampf — im Gleichgewicht nebeneinander bestehen können. Für Wasser sind die betreffenden Werte 4,57 mm Druck und + 0,0075°.

Aus thermodynamischen Ueberlegungen folgt mit Notwendigkeit, daß der Schmelzpunkt vom Druck abhängen muß und zwar lautet die betreffende Beziehung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T.(v_{fl} - v_f)}{r};$$

hier ist T der Schmelzpunkt in absoluter Zählung, v_{fl} und v_f sind die spezifischen Volume von Flüssigkeit und festem Stoff und r ist die Erstarrungswärme. Diese Gleichung bestimmt den Verlauf der Kurve SE.

Während die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit CD mit den Werten für den kritischen Druck und der kritischen Temperatur endet, herrscht über den weiteren Verlauf der Kurve SE noch nicht völlige Klarheit. Nach den Untersuchungen Tammanns ist es aber überaus wahrscheinlich, daß kein kritischer Punkt fest-flüssig existiert, die Kurve SE endet also nicht in einem bestimmten Punkte, sie krümmt sich vielmehr und umschließt ein umgrenztes Gebiet. Näheres kann über die bemerkenswerte Theorie der geschlossenen Schmelzkurven hier nicht ausgeführt werden.

Bringt man einen festen Stoff in ein Gefäß, das am Boden eine kleine Oeffnung hat, und übt auf ihn von oben mit einem Stempel einen kräftigen Druck aus, so läßt sich ein Wert desselben erreichen, bei dem der feste Stoff drahtförmig aus der unteren Oeffnung ausfließt. Dieser Fließdruck ist eine recht charakteristische Eigenschaft fester Stoffe. Trägt man die Werte desselben als Ordinaten, die Zusammensetzung des festen Stoffes als Abszissen auf, so läßt sich aus dieser Fließdruckkurve das Auftreten von Mischkristallen und chemischen Verbindungen oft schärfer erkennen als aus einer Schmelzpunktkurve. Bei Legierungen (vgl. den Artikel „Legierungen") geht der Fließdruck häufig der Härte parallel (Kurnakow).

Die Erscheinungen werden nun bei den festen Stoffen dadurch sehr mannigfaltig, daß ein Stoff, der sich der Analyse gegenüber zunächst durchaus als einheitlich verhält, in mehreren festen Formen auftreten kann, während in der Regel nur eine flüssige Form vorhanden ist. Es ist dies die Erscheinung der Polymorphie oder Allotropie. Zunächst entspricht das Verhalten einer Form eines festen Stoffes einer anderen Form gegenüber in vielen Fällen weitgehend dem Verhalten, das die feste Form einer Flüssigkeit gegenüber zeigt. Beide Formen haben ihre bestimmten Dampfdruckkurven, die sich im Umwandlungspunkt schneiden. Erwärmt man eine bei niedriger Temperatur beständige Form, so geht sie bei der Umwandlungstemperatur in die andere Form über, um beim Abkühlen bei der gleichen Temperatur wieder zurückverwandelt zu werden. Erst bei noch höheren Temperaturen schmilzt dann die zweite Form. Die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit Fl schneidet also die Dampfdruckkurven der festen Formen F_1 und F_2 oberhalb des Umwandlungspunktes U im Schmelzpunkt S; es ist dies der Fall der Enantiotropie (Fig. 3). Die

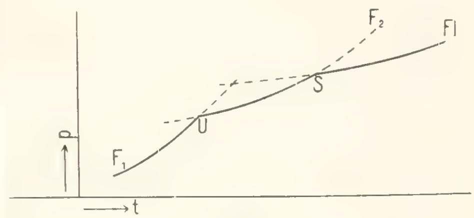


Fig. 3.

verschiedenen Formen des Schwefels sind hierfür ein Beispiel. Der Fall der Monotropie liegt vor, wenn die Flüssigkeitskurve Fl unterhalb des Umwandlungspunktes U die Kurven der festen Formen schneidet (Fig. 4). Die Kurve der einen Form F_2 liegt

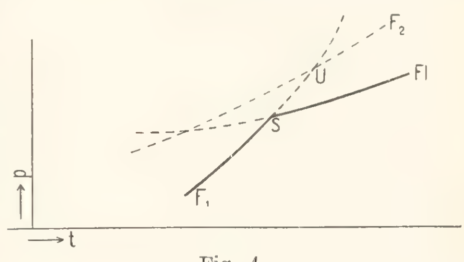


Fig. 4.

dann überall oberhalb der anderen Kurven, sie ist immer unbeständig: nach den Grundsätzen der Thermodynamik muß ja das Gebilde mit dem größeren Dampfdruck stets bestrebt sein, sich in das mit dem kleineren Dampfdruck umzuwandeln. Daß man überhaupt die unbeständige Form F_2 zu sehen bekommt, liegt daran, daß man allgemein die unbeständigen Formen leicht erhält, wenn man die Flüssigkeit oder den Dampf abkühlt. Es treten mit Vorliebe Ueberkaltungen ein, und man gelangt z. B. auf dem gestrichelten Teil der Linie Fl zu der Linie F_2, d. h.

zu der unbeständigen Form F_2. Weißer und roter Phosphor sind monotrope Formen.

Für den Umwandlungspunkt gilt die gleiche Abhängigkeit vom Druck, wie sie oben für den Schmelzpunkt erörtert wurde; an die Stelle der Erstarrungswärme muß in der betreffenden Formel die Umwandlungswärme treten.

Man war vielfach lebhaft bemüht, die Allotropie scharf von der rein chemischen Isomerie bezw. Polymerie abzugrenzen. Neuerdings ist man zu einer Reihe wichtiger Folgerungen gelangt, die auch von der Erfahrung bestätigt wurden, unter der Annahme, daß auch bei den typischen Allotropiefällen verschiedene (isomere oder polymere) Molekülarten in der Schmelze und als Mischkristalle in den festen Formen im Gleichgewicht miteinander stehen. Enantiotropie und Monotropie bekommen dann eine andere Bedeutung, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann (Smits).

Wird ein fester Stoff mit einem Stempel gedrückt, der für den Dampf durchlässig ist, so übt man eine Pressung aus und bewirkt eine Dampfdruckerhöhung. Mit einer Pressung hat man es auch zu tun, wenn man mit einem Stempel, der nur für die Flüssigkeit durchlässig ist, auf ein System einen Druck ausübt, das aus einem festen Stoff und einer Flüssigkeit besteht. Ein besonderer Fall dieser Art liegt vor, wenn man einen amorph-festen Stoff, der in einer Flüssigkeit gequollen ist, mit einem für die Flüssigkeit durchlässigen Stempel (z. B. aus Ton) preßt. Der Quellungsdruck, den man beobachtet, wenn man die Flüssigkeit durch eine für sie durchlässige Wand zum quellbaren Stoff treten läßt, hält diesem Pressungsdruck die Wage (Näheres siehe im Artikel „Mechanochemie").

Auch bei sehr kleinen Kristallen eines Stoffes findet man, daß sie sich im Lauf der Zeit zu einem großen Kristall vereinen, wenn sie einen gemeinsamen Dampfraum haben, wie es oben bei kleinen Tropfen beschrieben wurde. Der Dampfdruck muß also hier ebenfalls von der Krümmung der Oberfläche abhängen, und es gilt eine ähnliche Beziehung, wie sie oben für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Tropfengröße abgeleitet wurde. Man kann ferner aus dieser Tatsache schließen, daß auch feste Stoffe eine Oberflächenspannung dem Gasraum gegenüber haben; diese läßt sich bekanntlich auf andere Weise schwer nachweisen. Was den Begriff des Lösungsdruckes betrifft, so sei auf die Artikel „Lösungen" und „Elektrochemie" verwiesen.

5. **Der Einfluß des Druckes auf chemische Systeme.** Das Wesentliche hierüber findet sich ausführlich in anderen Artikeln (vgl. die Artikel „Chemisches Gleichgewicht", „Mechanochemie", „Phasenlehre"). Hier sei nur etwas näher auf den Fall eingegangen, bei dem sich, wie bei der Verdampfung, das Gleichgewicht bei einer gegebenen Temperatur eindeutig durch einen Dampfdruck festlegen läßt. Es tritt dies z. B. ein, wenn ein fester Stoff unter Bildung eines anderen festen Stoffes und eines Gases zerfällt, vorausgesetzt, daß die beiden festen Stoffe keine feste Lösung miteinander bilden. Ein charakteristisches Beispiel dieser Art ist der Zerfall des Calciumcarbonats in Calciumoxyd und Kohlensäure

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz hat man die Gleichung

$$K = \frac{(CaO)(CO_2)}{(CaCO_3)},$$

in der die Umklammerung andeuten soll, daß es sich um Konzentrationen handelt. Da die festen Stoffe $(CaCO_3)$ und (CaO) mit konstanter Konzentration in Rechnung zu setzen sind, so ist die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäurekonzentration und damit dem Kohlensäuredruck proportional. Ganz Analoges gilt für das Verwittern eines wasserhaltigen Salzes, d. h. für das Abspalten von Wasser aus einem Hydrat, oder für das Abspalten von Ammoniak aus einem Ammoniakat u. a. m. In all diesen Fällen ist das Gleichgewicht bei gegebener Temperatur durch den Druck des betreffenden Gases gekennzeichnet, und seine Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die betreffende Gasdruckkurve dargestellt.

Die Gleichung der Reaktionsisochore (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht") läßt sich hier in einer Form darstellen, die der oben erwähnten Gleichung von Clapeyron und Clausius entspricht. Ja es erweist sich in diesen Fällen eine Beziehung als gültig, die der früher genannten Regel von Trouton ähnelt: die Reaktionswärme dividiert durch die Temperatur (in absoluter Zählung), bei der der Gasdruck den Wert von einer Atmosphäre erreicht, ergibt eine Konstante. Wie Nernst gezeigt hat, läßt sich diese Regel als spezielle Folgerung seines allgemeinen Wärmetheorems (vgl. den Artikel „Chemisches Gleichgewicht") ableiten.

Literatur. ***W. Ostwald,*** *Lehrbuch der allgemeinen Chemie, I. Band, Stöchiometrie; II. Band, 2. Teil, Verwandtschaftslehre. Leipzig 1891 und 1896 bis 1902.* — ***W. Nernst,*** *Theoretische Chemie. 6. Auflage. Stuttgart 1909.* — ***G. Tammann,*** *Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.*

H. Freundlich.

Drude
Paul.

Geboren am 12. Juli 1863 in Braunschweig, gestorben am 5. Juli 1906 in Berlin. Er studierte in Göttingen und kurze Zeit in Berlin und Freiburg, habilitierte sich 1889 in Göttingen, wurde 1894 außerordentlicher Professor für theoretische Physik in Leipzig, 1900 ordentlicher Professor für Physik in Gießen, 1905 in Berlin, im gleichen Jahr Mitglied der dortigen Akademie der Wissenschaften. Die Gebiete der elektrischen Schwingungen und der Optik verdanken ihm praktische und theoretische Förderung. Seine Arbeit gipfelt in dem erfolgreichen Versuch, eine Physik der Metalle vom Standpunkt der Elektronentheorie zu begründen. Sein Lehrbuch der Optik faßt die Resultate seiner optischen Forschungen zusammen.

Literatur. ***F. Richarz und W. König,*** *Zur Erinnerung an P. D. Gießen 1906.* — ***W. Voigt,*** *P. D. Phys. Zeitschrift,* 7, *S. 481.* — ***M. Planck,*** *Gedächtnisrede auf P. D. Verh. d. Deutschen Physikal. Gesellschaft* 8, *S. 599, 1906.*

E. Drude.

Drusen

oder Geoden nennt man unregelmäßige mit Kristallen ausgekleidete Hohlräume. Sie sind gleichsam kleine Höhlen oder Kristallkeller (vgl. den Artikel „Mineral- und Gesteinsbildung auf wässerigem Wege").

Drüsen.

1. Definition. 2. Drüsenvorgänge bei den Protozoen. 3. Drüsen der Metazoen. a) Einzellige Drüsen: α) Atypische. β) Mit flüssigem Sekret. γ) Mit bestimmt geformtem Sekret. b) Mehrzellige Drüsen: α) Von unbestimmtem Typus. β) Tubulöse Drüsen. γ) Alveoläre Drüsen. δ) Komplexe Drüsen der Säugetiere. ε) Follikuläre Drüsen. 4. Sekretion: a) Aeußere Sekretion. b) Innere Sekretion. 5. Sekrete.

1. Definition. Unter Drüsen verstehen wir epitheliale Zellgebilde, welche die Aufgabe haben, gewisse spezifische Stoffe zur Ausscheidung zu bringen. Haben letztere für den Körper des betreffenden Tiers eine bestimmte, unmittelbare Bedeutung — und dies ist meistens der Fall — so bezeichnet man sie als Sekrete. Sind sie nur Schlackenstoffe, so heißen sie Exkrete. In besonderen Fällen können allerdings auch diese für das Tier noch von Wichtigkeit sein, indem ihnen bei gewissen Lebensverrichtungen irgendeine Rolle zufällt; doch ist ihr Nutzen dann nur ein mittelbarer.

Obgleich von echten Drüsen natürlich erst bei mehrzelligen Organismen gesprochen werden kann, so sind doch sekretorische und exkretorische Vorgänge schon bei den Einzelligen weitverbreitet. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da die Drüsenfunktion nur ein Spezifikum des allgemeinen Stoffwechsels ist, der eine Eigenschaft der gesamten lebenden Substanz darstellt.

2. Drüsenvorgänge bei den Protozoen. Sehr verbreitet ist bei den Protozoen die Ausscheidung eines Sekrets an der äußeren Körperoberfläche. So sezernieren viele Amöben nach außen eine klebrige bis fadenziehende Flüssigkeit, die ihnen zur Anheftung an das Substrat dient, über das sie hinkriechen. Eine ähnliche Bedeutung haben nach Goldschmidt (Archiv f. Protistenkunde, Supplement 1907) für einige Mastigamöben kleine, stabförmige Körperchen (sogenannte Klebkörner), die bei kriechenden Tieren in der hinteren Körperregion auftreten und, etwa wie die Nägel an den Schuhen des Bergsteigers, durch einen gewissen Reibungswiderstand die Fortbewegung erleichtern. Auch bei den Gregarinen, sowie gewissen Entwickelungsformen der Coccidien, spielen sekretorische Vorgänge eine wesentliche Rolle bei der Lokomotion. So fand Schewiakoff (Zeitschr. f. wiss. Zool., Bd. 58, 1894) für die Gregarine Clepsidrina, daß hier am Boden von rillenförmigen, längsverlaufenden Vertiefungen der Pellicula Schleimfäden ausgeschieden werden, die sich hinter dem Körper des Tiers zu einem hohlen Gallertstiele vereinigen. Indem der an der Kriechfläche befestigte Stiel immer länger wird, schiebt er die Gregarine sozusagen vor sich her. Viele Protozoen scheiden, gelegentlich von Fortpflanzungsvorgängen oder auch nur wenn die äußeren Lebensbedingungen ungünstig werden, eine schnell erstarrende Cystenhülle aus. Aus Sekreten werden weiterhin zahlreiche Gehäusebildungen erzeugt; auch dienen sie dazu, allerhand Fremdkörper, wie Sandkörner, Diatomeenschalen, Schwammnadeln usw. zu solchen zu vereinigen. Ebenso können im Innern des Protozoenkörpers Ausscheidungen auftreten, wie die Skelettbildungen der Radiolarien lehren.

Endlich gibt es bei den Protozoen auch schon Analoga für gewisse Drüsenorgane der Metazoen. Solche sind z. B. die bei fast allen Süßwasser-Protozoen vorkommenden kontraktilen Vakuolen, kleine bläschenartige und oft an bestimmten Territorien des Körpers gelegene Gebilde, die Wasser und Exkrete aus dem Körper aufnehmen und diese Stoffe unter rhythmischen Pulsationen nach außen entleeren. Allerdings dürfte den kontraktilen Vakuolen auch respiratorische Bedeutung zukommen. Sie sind ausgekleidet mit einer resistenteren Niederschlagsmembram des Protoplasmas (von Prowazek). Ihre Entleerung wird, nach

Bütschli (Bronns Klassen und Ordnungen, Protozoen I Bd. 1880) durch bestimmte Verhältnisse der Oberflächenspannung bewirkt.

Eine besondere Gruppe von Ausscheidungen stellen bei den Protozoen gewisse geformte Sekrete dar, wie sie als Trichiten, Trichocysten und Polkapseln bekannt geworden sind. Sie sind deshalb besonders interessant für uns, weil bei manchen niederen Metazoen ganz überraschend ähnliche Bildungen vorkommen.

Die Trichiten finden sich bei manchen räuberischen holotrichen Infusorien, wie z. B., nach Blochmann, bei Enchelyodon farctus Clap. Sie haben die Form von Nadeln, die, paketweise angeordnet, an verschiedenen Stellen des Tierkörpers vorkommen. Um die Mundöffnung bilden sie eine Reuse. Bei Annäherung eines Beutetieres werden die Trichiten auf dieses abgeschossen und erzeugen alsdann bei ihm eine Art Lähmung, die dem Räuber erlaubt, sein Opfer ohne Gegenwehr zu überwältigen (Fig. 1a).

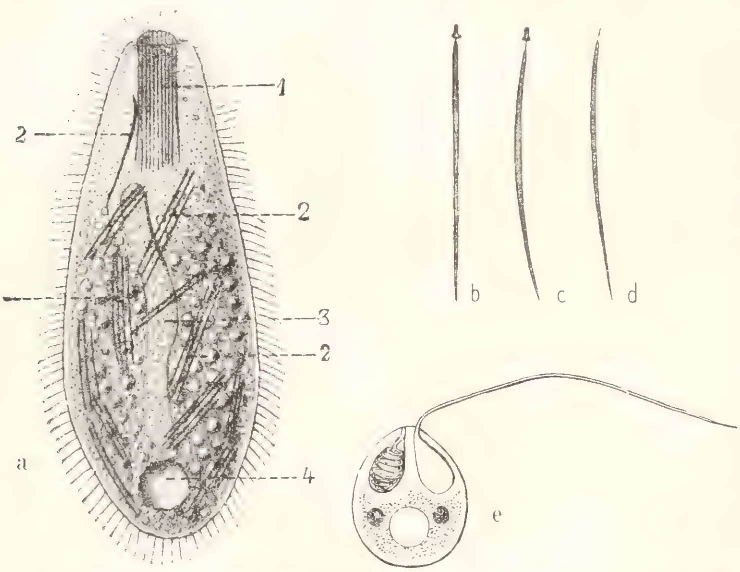


Fig. 1. Sekrete der Prozotoen. a Enchelyodon farctus Clap. u. Lachm. Nach Blochmann, Mikroskopische Tierwelt des Süßwassers 2. Aufl. 1895. Aus Lang. 1 und 2 Trichiten. b, c, d ausgeschleuderte Trichocysten von Paramaecium caudatum. Nach Schuberg, Archiv für Protistenkunde, Bd. 6, 1905. e Schema einer Myxobolusspore mit 2 Polkapseln, die rechte ausgestülpt. Nach Doflein, Lehrbuch der Protozoenkunde, 2. Aufl., 1909.

Die Trichocysten sind wahrscheinlich Organellen der Defensive. Man trifft sie in großer Anzahl in der Corticalschicht, besonders holotricher Infusorien. Im Ruhezustand besitzen sie eine oval eiförmige Gestalt. An ihrem einen Ende findet sich ein haarförmiger Fortsatz, der an die Pellicula stößt. Durch verschiedene Reizwirkungen können sie nach außen geschleudert werden. Sie nehmen alsdann die Gestalt von Nadeln mit deutlichem Köpfchen an. Zwischen Kopf und Körper des Gebildes wird später, wahrscheinlich durch Verquellung des ersteren, ein haarförmiges Verbindungsstück sichtbar. Dem Anschein nach besitzt das verquellende Köpfchen Giftwirkung (Fig. 1bcd).

Endlich die Polkapseln finden sich in den Sporen der parasitischen Cnidosporidia in einem bis mehreren Exemplaren am einen Pol (daher Polkapseln) des Organismus. Sie bestehen aus einer länglichen Kapsel, die in einen bei manchen Arten ungeheuer langen, wahrscheinlich hohlen Faden ausläuft, der für gewöhnlich handschuhfingergleich in das Innere der Kapsel eingestülpt ist und hier spiralisch aufgerollt liegt. Durch irgendeinen äußeren Reiz kann die Kapsel zur Explosion gebracht und der Faden nach außen geschleudert werden. Der Vorgang der Entladung hat wahrscheinlich die Bedeutung, den Faden, und damit die ganze Spore, an die Darmwand des Wirtes zu befestigen, um dem Keim das Auswandern zu erleichtern (Fig. 1e).

3. Drüsen der Metazoen. 3a) Einzellige Drüsen. Im einfachsten Fall besteht die ganze Drüse nur aus einer einzigen Zelle. In andern Fällen setzt sie sich aus vielen Tausenden von Zellen zusammen. Bei der ungeheuern Fülle verschiedenartiger Drüsen mit den differentesten Funktionen ist es schwer, für sie einige gemeinsame Merkmale zu finden. Vielleicht kann man von ihnen sagen, daß sie sich sämtlich aus Epithelien ableiten lassen. Dies gilt auch für solche Fälle, wo sie, wie dies z. B. bei der Schilddrüse, der Thymus und der Hypophyse der Fall ist, im späteren Leben nicht mehr mit Epithelien in Beziehung stehen. Drei Vorgänge müssen für alle angenommen werden: Die Stoffaufnahme, die Stoffverarbeitung und die Stoffabgabe. Die Materialien zu den zu erzeugenden Sekreten (bezw. Exkreten) bezieht die Drüse, ganz allgemein gesagt, aus den Körpersäften, in den weitaus meisten Fällen wohl aus dem Blut.

α) Atypische einzellige Drüsen. Als Uebergangsstufe zu den typischen einzelligen Drüsen sind jene Zellen zu rechnen, deren Leistung nicht allein, oder selbst

nicht einmal wesentlich, in der Drüsenfunktion besteht. Hierher gehören die Glieder zahlreicher Epithelien, die frei an der Körperoberfläche liegen, oder einen Hohlraum abgrenzen und distal eine mehr oder minder dicke Haut (Cuticula) über sich ausscheiden. Auch basalwärts kann eine Haut als sogenannte Basalmembran auftreten. Sehr deutlich wird die Drüsenfunktion der obersten Zellschichten bei allen Vertretern der Arthropodengruppe, deren Oberfläche mit einer mehr oder minder dicken Lage von Chitin, einer hornartigen, stickstoffhaltigen Substanz, bedeckt ist. In diesem Fall persistiert später das Sekret häufig allein, während die produzierenden Zellen allmählich zugrunde gehen.

Eine besonders interessante Kategorie von Zellen dieser Gruppe stellen die sogenannten Follikelzellen zahlreicher Eier dar. Sie mögen hier etwas eingehender behandelt werden.

Man könnte sie ohne weiteres mit den typischen einzelligen Drüsen zusammenstellen, wenn sie nicht, wie für viele Fälle nachgewiesen ist, aus jungen Eizellen hervorgingen und während ihres Lebens ein stark wechselndes Verhalten zeigten. Die Follikelzellen schließen das Ei hüllenförmig ein. Ihre Aufgabe ist vielfach eine zweifache. Einmal haben sie das Ei mit Dottermaterial zu versorgen und es wohl auch selbst zu ernähren, und dann haben sie in vielen Fällen um dasselbe eine mehr oder minder dicke Hülle von oft chitinartigem Charakter zu liefern. Da diese beiden Prozesse zeitlich voneinander getrennt sind, so erleiden die Follikelzellen offenbar im Lauf ihrer Existenz einen Funktionswechsel. So sieht man z. B. nach Korschelt (Nova Acta Leop. Carol. Bd. LI, 1887, sowie Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 45, 1887) die Begrenzung des Follikelepithels mancher Insekteneier, bei denen sich diese Verhältnisse besonders gut beobachten lassen, in der ersten Periode gegen das Eiplasma undeutlich werden. An diesen Stellen tritt Nährsubstanz in Gestalt von Wolken feinster Tröpfchen in die Eizelle ein. Ist letztere mit Dotter genügend versorgt, so stellt das Follikelepithel seine nutritorische Tätigkeit ein und beginnt nun mit der Ausscheidung des Chorions. Es wird zuerst als glashelles Häutchen an der Innenfläche des Epithels, d. h. nach der Eiseite hin, ausgeschieden. Allmählich verdickt es sich und färbt sich dann braun. Gegen Ende des Sekretionsprozesses, oder etwas später, nachdem das Ei seine Hülle verlassen hat, geht das Follikelepithel zugrunde (s. Fig. 2a).

Ein sehr eigenartiges Verhalten zeigen die Follikelzellen der Eier gewisser Wasserwanzen (Nepa cinerea und Ranatra linearis), welche die sogenannten Strahlen liefern, lange stabförmige Anhänge, am einen Pole des Chorions. Sie lassen deutlich erkennen, daß hier bei der Sekretion des Chorionstoffs die Kerne, und vielleicht auch deren Nukleolen, eine bedeutsame Rolle spielen. Die Strahlen werden nämlich zwischen paarig angeord-

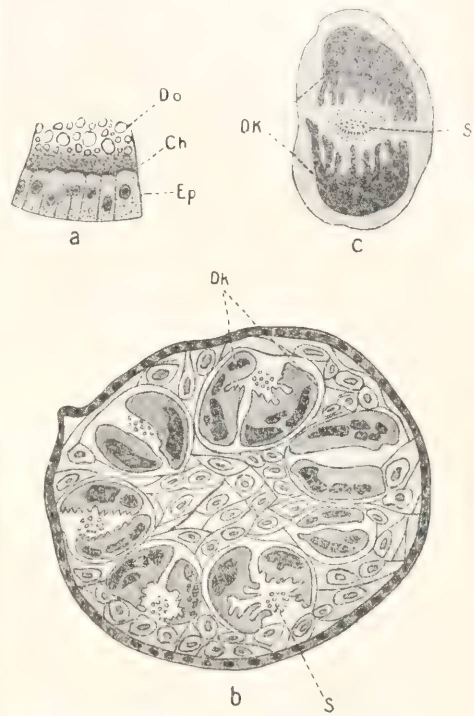


Fig. 2. Sezernierendes Follikelepithel bei Insekteneiern. a Längsschnitt durch ein Stück Eikammerwand von Carabus nemoralis. b Querschnitt durch die Basis des Eiaufsatzes von Nepa cinerea. c Doppelzelle des Aufsatzes von Ranatra linearis. Ch Chorion, Dk Doppelkerne, Do Dotter; S Sekret. a und b nach Korschelt, Nova Acta Leop. Car. 1887. c nach Korschelt, Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 45, 1887.

neten Zellen mit riesigen Kernen ausgeschieden, von denen je 2 einander gegenüberstehen. Die einander zugekehrten Flächen der Kerne sind wie ausgefranst. Ihre pseudopodienähnlichen Fortsätze umspannen den Raum, in welchem das Sekret in kleinen Körnchen oder Tröpfchen zur Ausscheidung kommt, welche sich später zu den erwähnten stabförmigen Bildungen vereinigen (s. Fig. 2b und c). Die Größe der Kerne, sowie ihre eigenartige Gestalt ist hier wohl der Ausdruck ihrer erhöhten Tätigkeit. Aehnliche Kernbilder finden sich übrigens auch sonst noch bei Zellen mit sekretorischer Funktion, so in Spinndrüsen von Raupen, in Ganglienzellen, in gewissen dotterreichen Embryonalzellen von Gastro-

poden, welche Stoffe in den Darm sezernieren. Stets ist die Zerfransung des Kerns der Stelle der Ausscheidung zugekehrt.

β) Einzellige Drüsen mit flüssigem oder unbestimmt geformtem Sekret. Einzellige Drüsen finden sich in weitester Verbreitung in allen Tiergruppen, doch sind sie besonders häufig und mannigfaltig bei den wirbellosen Tieren. Mit Vorliebe treten sie in der Oberhaut auf; immerhin finden sie sich auch in Verbindung mit vielen inneren Organen. Von den Amphibien aufwärts kommen sie nicht mehr in der Epidermis vor; man trifft sie alsdann noch in den Organen der Verdauung und der Respiration sowie in den Geschlechtsleitungswegen an. Im einfachsten Fall, wie bei den Schleimzellen vieler Wirbelloser und Wirbeltiere unterscheidet sich die Drüsenzelle im sekretarmen Zustand kaum von den benachbarten Epithelzellen. Erst durch die Anfüllung mit Sekret erhält sie ein anderes Aussehen. Sie baucht sich dann aus und wird kolbenförmig. Bei vielen einzelligen Drüsen erfolgt das durch die Anreicherung mit Sekret bedingte Wachstum nicht in die Breite, sondern in die Länge. Es kommt dann zur Bildung von Schlauchdrüsen, die sich über das Epithel hinaus in das Innere erstrecken können. Auf einer höheren Stufe der Differenzierung gliedert sich sodann in der Zelle ein das Sekret produzierender Teil, der den Kern enthält, von einem röhrenförmig verdünnten ausführenden Anteil. Schon als ein Uebergangsstadium zum mehrzelligen Typus müssen Fälle angesehen werden, bei denen fremde Zellelemente zur einzelligen Drüse hinzutreten. So kann das Epithel, in welches die Drüse einmündet, einen mehrzelligen ausführenden Gang liefern, oder es können sich Muskelzellen mit der Drüsenzelle vereinigen, welche dann beim Auspressen des Sekrets eine Rolle spielen. — Hieran anschließend sollen nun einige charakteristische Typen einzelliger Drüsen etwas näher behandelt werden.

Becherzellen. Wir haben es hier mit einer Kategorie von Zellen zu tun, die eine ganz außerordentlich weite Verbreitung im gesamten Tierreich hat. Vielleicht gibt es, von den niederen Würmern aufwärts keine Gruppe, die ihrer völlig ermangelt. Bei den betreffenden Gebilden der Fischhaut handelt es sich um schleimbereitende Zellen, die oft in ganz gewaltiger Menge in ihr vorkommen. Beim Schlammpeitzger soll z. B. (nach F. E. Schulze) fast die ganze Oberhaut aus solchen Becherzellen bestehen. Ihr Sekret verursacht das bekannte Gefühl der Schlüpfrigkeit der Fischhaut. Die Becherzellen steigen unaufhörlich aus tieferen Schichten der Epidermis an die Oberfläche. Anfangs haben sie eine rundliche oder längliche Gestalt, sind völlig geschlossen und unterscheiden sich durch nichts von den übrigen Epidermiszellen. Sobald sie sich mit Sekret erfüllen, runden sie sich ab und der Kern wird mit einem Protoplasmarest nach dem einen Pol getrieben. Wenn sie die Oberfläche erreicht haben, bildet sich an ihrem freien Ende eine Oeffnung und der Schleim entweicht. Die Zellen kollabieren dann und werden schließlich durch andere ersetzt (s. Fig. 3, Be).

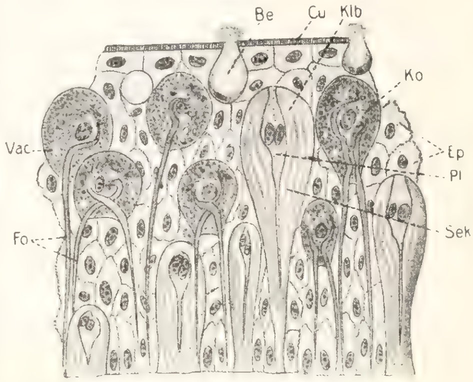


Fig. 3. Vertikalschnitt durch die Epidermis von Petromyzon fluviatilis. Auf Grundlage einer Abbildung von F. E. Schulze, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 3, 1867, kombiniert mit einer Figur von Maurer, Epidermis 1895, und einer solchen von Loewenthal, Anat. Anz., 25. Bd., 1904, Nr. 4. Be Becherzelle, Cu Cuticula, Ep Epidermis, Fo Fortsätze der Körnerzelle, Klb Kolbenzelle, Kö Körnerzelle, Pl Plasmakörper, Sek Sekretmantel, Vac Vakuola.

Kolbenzellen der Petromyzonhaut. Diese sehr eigenartigen Zellen werden jetzt allgemein als Drüsenzellen aufgefaßt. Ueber die Bedeutung des Sekrets ist man sich allerdings immer noch nicht klar. Die Kolbenzellen sind mächtige, keulenartige Bildungen, die größer als alle übrigen Zellelemente der Epidermis sind. Sie sitzen entweder mit breiter Fläche der Epithelbasis auf, oder erscheinen in die Höhe gerückt, und besitzen dann basalwärts einen dünnen Fortsatz (Maurer). Man kann an ihnen zwei scharf voneinander geschiedene Teile erkennen: Zentralwärts einen plasmatischen, strangartigen und feinkörnigen Teil, der axial verläuft und zwei dicht aneinander gelagerte Kerne enthält, und peripher davon einen stark lichtbrechenden Teil, den man als Sekretmantel auffaßt. Die Zweikernigkeit der Zellen ist schon vorhanden, noch ehe das Sekret auftritt. Dieses zeigt sich zuerst peripher als homogene Substanz. Später bildet sich im Sekretmantel ein mit dem Alter der Zelle wachsender Spiralfaden aus. Wenn die Kolbenzellen an der

Oberfläche der Epidermis angelangt sind, werden sie abgestoßen (s. Fig. 3 Klb.).

Körnerzellen der Petromyzonhaut. Sie kommen in allen Lagen des Epithels vor, jedoch am meisten in den oberen Schichten. Ihr Inneres ist mit kleinen Sekretkörnchen, häufig aber auch mit hyalinen Schleimtropfen erfüllt. Sie sind rund bis oval, besitzen einen kleinen kugeligen Kern und haben 1 bis 3 Fortsätze, die sich bis zur Basalmembran des Epithels hinziehen. Das Seltsame ist, daß diese Fortsätze, wie schon F. E. Schulze behauptete und neuerdings Löwenthal (Anatom. Anzeiger Bd. 25, 1904) bestätigte, sich bis ins Innere der Zelle erstrecken. Sie endigen in der Nähe des Kerns bogenförmig in feinen Fäden, die sich in einer granulierten Zone verlieren. An den Kernen werden öfters amitotische Teilungen wahrgenommen. Der Drüsencharakter der Zellen geht daraus hervor, daß sie, wie die Kolbenzellen, an die freie Oberfläche des Epithels rücken und dort ihren Inhalt nach außen abgeben (s. Fig. 3 Kö). Ueber die Bedeutung des Sekrets ist ebenfalls nichts Näheres bekannt.—

Wir haben schon gesehen, daß die gesamte obere Zelllage des Insektenkörpers insofern als Drüsenzellenkomplex aufzufassen ist, als sie die äußere Chitinhaut ausscheidet. Neben diesen gewöhnlichen Hypodermiszellen gibt es nun noch besondere einzellige Drüsen, die für ganz spezifische Leistungen ausgebildet sind. Von diesen seien nachstehend einige charakteristische Vertreter geschildert.

Tarsalhaftdrüsen. Sie finden sich an den Tarsen zahlreicher Insekten, welche die Fähigkeit haben, sich auf einer glatten, senkrechten, oder gar wagerecht nach unten sehenden Fläche zu bewegen. Bei Käfern, welche diese Eigenschaft besitzen, handelt es sich durchweg um flaschenförmige einzellige Drüsen, die in ein langes dünnes Röhrchen auslaufen. Bei dem Rüsselkäfer Hylobius stehen solche Röhren dicht gedrängt auf der Ventralseite der letzten Tarsalglieder. Jeder Röhrchen läuft in einen erweiterten löffelförmigen Teil mit breiter schiefer Oeffnung aus. Nach Simmermacher (Zeitschr. f. wissensch. Zool. Bd. 40, 1884) ist das Sekret nicht kleberig. Die Chitinröhrchen sind an ihrer Mündung äußerst zart und biegsam. Durch Andrücken des Fußes schmiegen sie sich der Unterlage an und führen hierdurch eine Abhäsion herbei, welche durch das Sekret der Haftdrüsen noch unterstützt wird.

Drüsen mit röhrenförmigem Ausführgang. Derartige Drüsen sind besonders für Insekten und Krebse beschrieben worden. In den meisten Fällen ist die Bedeutung und Beschaffenheit ihres Sekrets völlig unbekannt. In allen Abstufungen lassen gerade diese Drüsenzellen die Uebergänge zu zusammengesetzten Drüsen, besonders des alveolären Typus, erkennen. Sie kommen sowohl als Hautdrüsen wie als Drüsen des Geschlechtsapparats, oder in Verbindung mit den Nahrungswegen vor. Bei Dytiscus marginalis sind solche Drüsen über die ganze Haut zerstreut. Deutlich läßt sich hier die Drüsenzelle als ein kugeliges Gebilde mit exzentrisch gelegenem Kern von dem feinen chitinösen Ausführgang unterscheiden. Letzterer setzt sich ein kleines Stück unverändert in den Zellleib fort und schwillt dann zu einer dickwandigen Blase an, deren Wand mit feinen Porenkanälchen durchsetzt ist (Fig. 4b).

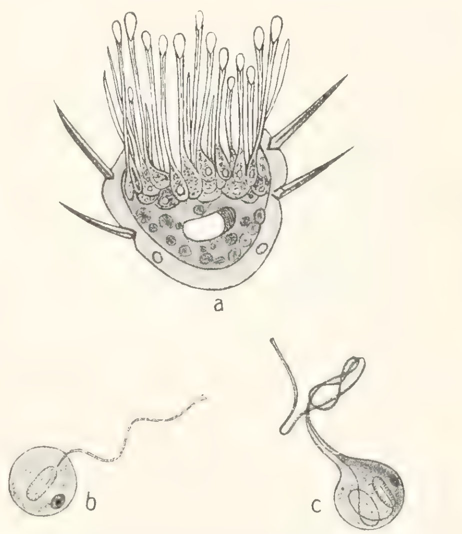


Fig. 4. Einzellige Insektendrüsen. a Schnitt durch den Tarsus von Hylobius mit Haftzellen. Nach Simmermacher, Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 40, 1884; b und c einzellige Drüsen mit röhrenförmigem Ausführgang, b Hautdrüse von Dytiscus, c Scheidendrüse von Dytiscus. Nach Leydig, Arch. f. Anat. Physiol. 1859.

Nach diesem Typus sind mehr oder minder alle einzelligen Drüsen dieser Gruppe gebaut. In Figur 4c ist eine einzellige Drüse der Scheide desselben Käfers gegeben. Auch hier endigt der Drüsenkanal im Innern der Zelle in einer geschlossenen Blase, aber er durchzieht vorher in weitem Bogen den Zellkörper. Eine weitere Besonderheit stellt der Umstand dar, daß der Zellkörper den sehr langen Ausführkanal ein gutes Stück begleitet.

γ) Einzellige Drüsen mit bestimmt geformten Sekreten (Morphite). Wie sich denken läßt, finden sich zwischen den einzelligen Drüsen mit flüssigem Sekret und solchen mit bestimmt geformten Ausschei-

dungen allerlei Uebergänge. Die extremsten Vertreter letzterer Gruppe zeigen jedoch so eigenartige Verhältnisse, daß ihre eingehendere Behandlung in einem besonderen Abschnitt vollauf berechtigt erscheint, um so mehr als wir hier gerade über reiches Beobachtungsmaterial verfügen.

Geformte Sekrete treten, wie wir bereits oben gesehen haben, nicht erst bei den Metazoen auf, sondern kommen schon bei den Protozoen als sogenannte Trichiten, Trichocysten und Cnidoblasten vor. Daß ihnen bei den Metazoen ganz ähnliche Bildungen entsprechen, dürfte wohl kein bloßer Zufall sein.

Die Verbreitung solcher Drüsen mit geformten Sekreten beschränkt sich im wesentlichen auf die Gruppe der Coelenteraten und der Würmer. Die primitivsten Bildungen finden sich bei letzteren, besonders bei den Strudelwürmern, bei denen sich auch alle Uebergänge feststellen lassen. Sie sollen hier zunächst berücksichtigt werden.

Morphite der Würmer. Nach v. Graff lassen sich die Morphite in vier Gruppen teilen, in Pseudorhabditen, Rhabditen, Sagittocysten und Nematocysten (Nesselkapseln). Erstere sind etwas zweifelhafte Gebilde von granulös höckerigem, stäbchenartigem Bau, von schleimiger Konsistenz, für welche die Bildungszellen nicht nachgewiesen werden konnten. Sie werden vielleicht in den Ausführgängen der Hautdrüsen erzeugt und, nachdem diese ihre Schleimstäbchen entleert haben, in die Haut nachgeschoben. Sie liegen jedoch im Epithel wie die echten Rhabditen und vertreten diese. Sie wurden bei Alloiocoelen beobachtet. Die in weitester Verbreitung bei den Turbellarien, aber auch bei Nemertinen, vorkommenden Rhabditen sind glasartig homogene Stäbchen von regelmäßiger, glatter Oberfläche und wechselnder Gestalt; sie sind etwa 0,0016 bis 0,087 mm lang. Meist sind sie über den ganzen Körper der betreffenden Würmer, jedoch in verschiedenem Anhäufungsgrad, verteilt. Die Rhabditen entstehen meist in größerer Anzahl in Zellen, die einzeln oder büschelweise im Parenchym oder, wie bei den Polycladen, im Epithel eingelagert sind; das letztere Verhalten ist wohl das Ursprünglichere. Sie liegen beim ausgebildeten Tier in den Epithelzellen und müssen diese, um nach außen zu gelangen, durchlöchern (s. Fig. 5d).

Die seltenen Sagittocysten sind ovale oder auch langgestreckte Kapseln, die zentralwärts eine feine Nadel enthalten, die bei der Entladung ausgeworfen wird.

Die Nematocysten endlich sind krug- oder eiförmige Kapseln, die im Innern einen durch Druck oder Reiz nach außen stülpbaren Faden besitzen, der jedoch stets in Beziehung mit der Kapsel bleibt. Sie gleichen vollständig den bei Coelenteraten vorkommenden Gebilden, die weiter unten besprochen werden sollen.

Daß die hier geschilderten Bildungen als geformte Sekrete aufzufassen sind, geht zweifellos aus der Tatsache hervor, daß sich von den hochentwickelten Nematocysten bis hinab zu typischen Drüsenzellen eine ununterbrochene Entwickelungsreihe aufstellen läßt.

Man kann ausgehen von den von Lang für die marinen Strudelwürmer gefundenen Schleimblöckchendrüsen, die auf Reiz — wie der Name sagt — Schleimblöckchen, und

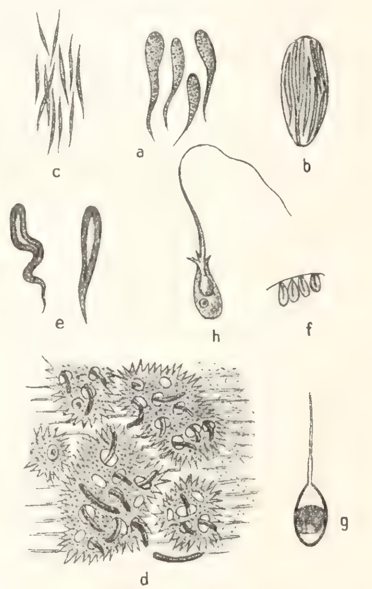
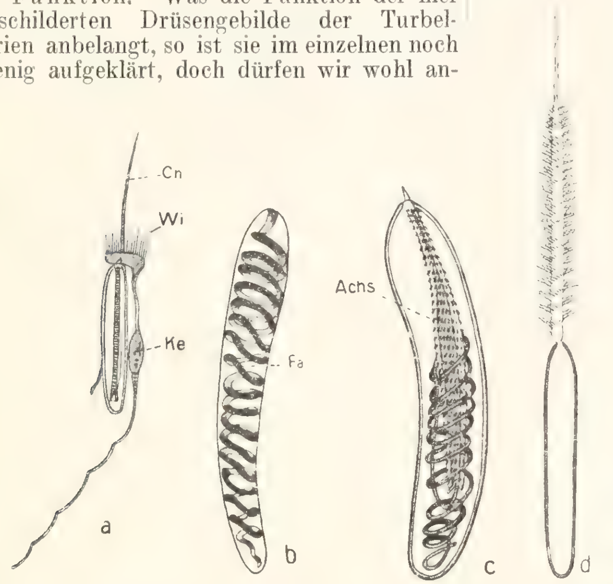


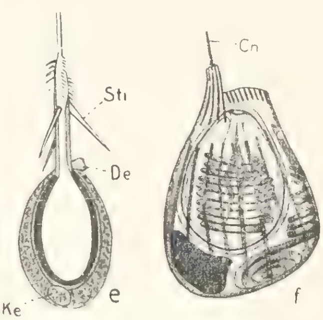
Fig. 5. Morphite verschiedener Turbellarien Nach v. Graff, Monographien der Turbellarien, I, 1882. a Stäbchenbildungszellen, b Stäbchenzelle mit Stäbchen, c isolierte Stäbchen, d Epithelzellen mit hervordringenden Stäbchen, e hohle Stäbchen, f, g, h verschiedene Nematocysten. Die Nematocyste auf h steckt noch in ihrer Bildungszelle. In f ist der einfache Faden noch eingestülpt.

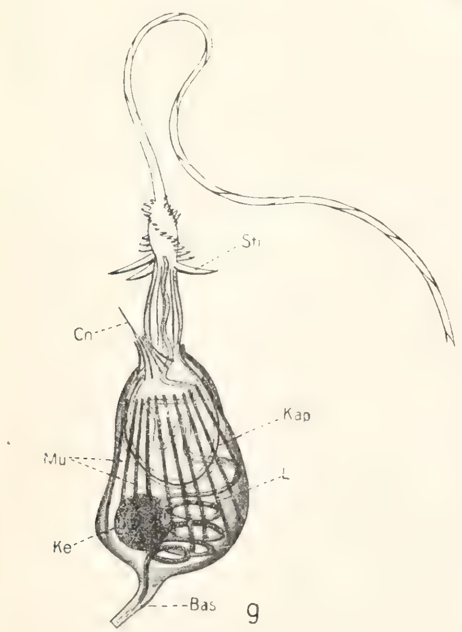
zwar in dichter Aufeinanderfolge, sezernieren. Dieser Schleim nimmt in den Pseudorhabditen eine bestimmtere Form an und verdichtet sich in den echten Rhabditen zu sehr charakteristischen „Morphiten", deren drüsige Herkunft auch aus ihrer Entstehung in der Nähe des Kerns der Bildungszelle als tröpfchenförmige Ausscheidungen hervorgeht. Von den Rhabditen führen wieder verbindende Glieder zu den Sagittocysten in Gestalt hohler Stäbchen, die im Innern noch keinen Zentralkörper besitzen, wie

sie sich z. B. in der Haut von Mesostoma productum finden. Ein Schritt weiter und wir sind bei den primitiven Nematocysten (Nesselkapseln), die aus einem eiförmigen Bläschen mit einfachem zentralem Faden ohne sonstige Differenzierung bestehen (s. Fig. 5a — f).

Funktion. Was die Funktion der hier geschilderten Drüsengebilde der Turbellarien anbelangt, so ist sie im einzelnen noch wenig aufgeklärt, doch dürfen wir wohl an-







nehmen, daß sie beim Fang der Beute eine Rolle spielt. Dies gilt vor allem für die Sagittocysten und Nematocysten, wie schon aus deren Aehnlichkeit mit den gleich unten zu schildernden nahverwandten Gebilden der Coelenteraten hervorgeht.

Die Rhabditen und Pseudorhabditen haben (nach v. Kennel) vielleicht die Bedeutung als kondensiertes Drüsensekret, das erst langsam in dem ausgeschiedenen Schleim oder in Wasser aufquillt, die Dichte des Schleimes möglichst lange zu bewahren.

Nematocysten der Coelenteraten. Die weiteste Verbreitung und vielgestaltigste Entwickelung erlangen die Nematocysten bei den Coelenteraten. Sie sind so charakteristisch und wichtig für diese Tiergruppe, daß ihre Vertreter auch

Fig. 6. Nesselkapseln von Coelenteraten: a kleine Nesselkapsel aus Akonthion mit dem Cnidoblast, b Klebkapsel von Tealia crassicornis, c Nesselkapsel mit Cnidoblast von Caryophyllia cyanthus (ruhend), d dieselbe ohne Cnidoblast (explodiert), e dto. von Pennaria Cavolini (expl.), f Nesselkapsel mit Cnidoblast von Hydra (ruhend), g (explodiert). Fig. a, c, d, e nach Iwanzoff, Bull. Soc. Natur. Moscou. 1896, t. 10, Fig. b, f, g nach Will, 2 Arbeiten in Sitzungsber. naturf. Ges. Rostock 1909, Achs Achse; Bas Basalfortsatz, Cn Cnidocil, De Deckel, Fa Faden, Ke Kern, L Lasso, Mu Muskel, Sti Stilett, Wi Wimpern.

Nematophoren oder Cnidarien (von Cnidae, einer anderen Bezeichnung für Nematocysten oder Nesselkapseln) genannt wurden. Während jedoch bei den Würmern in einer Nesselzelle mehrere Nesselkapseln erzeugt werden können — z. B. in Micrura purpurea, einem Nemertinen, nach Bürger, 4 bis 5 — entsteht bei den Coelenteraten in jeder Mutterzelle (Nematoblast oder Nesselzelle) nur eine Nematocyste. Im fertigen Zustand ist diese häufig nur noch von einem schmalen Plasmamantel umgeben, in welchem der Kern liegt. Durchweg existieren wohl bei ein und demselben Tier mehrere Arten von Nesselkapseln, oft deren 4 bis 5.

Im einfachsten Fall besteht der ganze Apparat, wie z. B. bei den Nesselkapseln von Tealia (Fig. 6b), aus einer ovalen zwei-

schichtigen Kapsel, von deren äußerem Pol sich ein hohler, im Ruhezustand knäuelförmig oder in Spiraltouren aufgewundener Faden in das Innere begibt, das mit einer Sekretmasse erfüllt ist. Bei der Explosion der Kapsel wird der Faden handschuhfingerartig umgestülpt und nach außen geschleudert.

Die Verschiedenheit der Nesselapparate kann bedingt sein durch die Form der Kapsel, die rund, oval oder auch zylindrisch sein kann, ihre Größe (sie kann bis ein mm betragen), Besonderheiten des Plasmakörpers, Differenzierungen des Fadens und endlich durch gewisse fibrilläre Elemente von vielleicht kontraktiler Natur.

Sehr häufig ist die Oeffnung der Kapsel mit einem plasmatischen Deckelchen versehen (Fig 6c), das bei der Entladung aufgeklappt wird. Das distale Ende der Zelle zeigt bei manchen Nematoblasten noch deutlich den Charakter einer Wimperzelle, es besitzt alsdann einen stark lichtbrechenden Saum, auf welchem eine größere Anzahl Wimpern sitzen, die jedoch unbeweglich geworden sind (Fig. 6a Wi). Eine besonders große Wimper oder das Verschmelzungsprodukt mehrerer zu einer umfangreichen Borste bildet das Cnidocil (Cn), das als Reiz-aufnehmender Apparat bei der Entladung eine Rolle spielt. Endlich kann auch der proximale Teil der Zelle eine besondere Ausgestaltung erlangen, indem sich an ihm ein bis mehrere Fortsätze bilden, die sich mit der Stützlamelle in Beziehung setzen und so den gesamten Apparat verankern (Fig 6gBas.). Sehr vielgestaltig kann der Faden sein. Meistens läßt sich proximal ein gutabgesetzter breiterer Teil, der Achsenkörper, von einem distalen schmäleren unterscheiden. In der intakten Kapsel zieht ersterer in geradem Verlauf nach hinten (Fig. 6c Achs). Um ihn herum kann sich der Terminalteil des Fadens aufknäueln. Der Faden kann mit allerhand in Spiraltouren angeordneten Haaren, Borsten oder Stacheln besetzt sein (Fig. 6d). Die umfangreichsten stilettartigen Bildungen (Sti) finden sich immer am Achsenkörper. Endlich sind für manche Formen (nach Will bei vielen) fibrilläre Differenzierungen im Cnidoblast gefunden worden, die von einigen Forschern (Chun, Will) als Muskelfasern angesprochen werden, welche bei der Entladung der Nesselkapseln in Tätigkeit treten sollen.

Der Mechanismus der Entladung. Auch in bezug auf diesen Punkt sind die Ansichten noch wenig geklärt. Es scheinen überdies sehr verschiedene Faktoren zu sein, die bei der Explosion der Nesselkapseln eine Rolle spielen. Diese Faktoren brauchen überdies nicht überall in gleichem Maße vertreten zu sein. Es mögen hier nur erwähnt werden: die Elastizität der Kapselwand, osmotischer Druck, die Quellbarkeit der Innenmasse und die Kontraktion spezifischer Muskelelemente. Als Reizüberträger wird allgemein das Cnidocil angenommen, ohne, daß es bisher gelungen ist, die Art seiner Funktion zu ermitteln. Von mehreren Forschern wird die Iwanzoffsche Theorie der Explosion durch Quellungsdruck vertreten. Danach findet sich innerhalb der Kapsel eine gallertartige Substanz, die bei Zutritt von Wasser stark aufquillt und durch ihre Volumenzunahme den Faden nach außen stülpt. Das Wasser tritt zur Innenmasse durch die Wände des Fadens, im Augenblick wenn der Deckel abgeworfen oder der Faden durch äußeren Druck etwas ausgestülpt wird. Neuerdings glaubt Will außer dem osmotischen Druck der Elastizität der Kapselmembran und noch anderen Faktoren, gewissen regelmäßig angeordneten Fibrillen, die er als Muskelfasern anspricht, eine größere Bedeutung bei dem Explosionvorgang zuschreiben zu dürfen. Ein umfangreicher wahrscheinlich elastischer Faden, (Lasso), der sich im Zelleib der Nesselkapseln des Süßwasserpolypen ausbreitet und bei der explodierten Kapsel vom Proximalteil des Fadens bis in den Basalfortsatz hinzieht, spielt wahrscheinlich eine Rolle bei der Befestigung der Nesselzelle (s. Fig. 6f und g).

Bedeutung der Nesselkapseln. Die Nesselkapseln haben zwei Funktionen: sie sind Beutefangapparate und Verteidigungswaffen.

3b) Mehrzellige Drüsen. Wird die sekretorische Tätigkeit einzelliger Drüsen an einer Körperstelle besonders in Anspruch genommen, so kommt es hier zur Ausbildung eines Drüsenfeldes, d. h. einer Fläche, an der Drüse an Drüse liegt. Soll die Leistung an dieser Stelle weiter erhöht werden, so kann dies auf zweierlei Weise geschehen: entweder vergrößert sich die Oberfläche des sezernierenden Körperteils durch Erhebung über das Niveau der benachbarten Fläche in Gestalt von Fäden und Lamellen (z. B. Hypobranchialdrüse von Haliotis) oder sie senkt sich unter ihr Niveau. Letzterer Fall ist der weitaus häufigere. Die Einsenkungen können nun sehr verschieden sein. Sie können nur die Form eines seichten Grübchens haben, oder zu einem voluminösen komplizierten Gebilde heranwachsen. Zwischen beiden Extremen liegen alle nur denkbaren Uebergänge. Im allgemeinen lassen sich die mehrzelligen Drüsen in zwei Typen einteilen: in tubulöse und in alveoläre Drüsen, je nachdem sie sich auf einen Schlauch (Tubulus) oder ein Bläschen (Alveolus) zurückführen lassen. Diese Einteilung wurde zwar anfangs mehr im Hinblick auf die Verhältnisse bei den Wirbeltieren aufgestellt, sie paßt aber im großen ganzen auch für die Wirbellosen, Abweichungen hiervon werden wir gleich kennen lernen. Im einfachen Fall ist die ganze Drüse nur eine kleine kugelige Blase oder ein kurzer gerad-

liniger Schlauch. Im komplizierten Fall verästeln sich beide Gebilde. Es kommt zu baumartigen Figuren, welche in viele einzelne Alveoli oder Tubuli auslaufen (s. Fig. 7a bis f). Auch Kombinationen zwischen

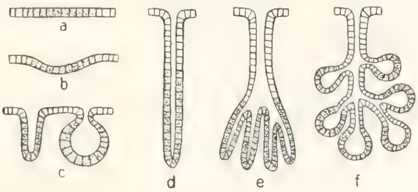


Fig. 7 a bis f, Schema der Bildung mehrzelliger Drüsen. Die punktierten Teile enthalten die Drüsenzellen. a und b Drüsenfeld, c Tubulus und Alveolus, d Tubulus mit sezernierendem und ausführendem Teil, e einfache verzweigt tubulöse Drüse, f einfache verzweigt alveoläre Drüse. Nach Boas, Lehrbuch der Zoologie 1905.

dem alveolären und dem tubulösen Typus können auftreten.

Bei jeder höheren Drüse besteht eine Trennung in sekretbereitende und sekretleitende Abschnitte. Außer sehr mannigfaltigen Sekretleitungsröhren können auch Sekretreservoire vorkommen. Aeußerlich zeigen viele Drüsen häufig ein lappiges Aussehen. Jedes Läppchen enthält dann eine größere oder geringere Anzahl von Drüsenelementen, die durch Ausführgänge mit den übrigen Teilen der Drüse verbunden sind. Nach außen wird die Drüse meist von einer dünnen, strukturlosen Membran, der Membrana propria, umgeben. Die Drüsenläppchen werden bei vielen höheren Formen durch Bindegewebe miteinander verbunden, bei niederen können sie unbedeckt sein. Endlich treten an die Drüsenläppchen auch Blutgefäße und Nerven heran, welche die Ernährung und Innervierung der einzelnen Elemente zu übernehmen haben, sowie Muskelfasern (glatte sowohl wie gestreifte), die bei der Auspressung des Sekrets, oder beim Verschluß der Leitungsröhren, eine Rolle spielen. Bei den Tracheaten treten auch Tracheen mit den Drüsen in Verbindung.

Im nachfolgenden soll nun eine kurze Uebersicht über einige Haupttypen der mehrzelligen Drüsen gegeben werden. Es soll dabei in erster Linie auf ihre stufenweise Komplikation gesehen werden, unabhängig von der systematischen Stellung ihres Trägers. Die besondere Stellung, welche die Wirbeltiere einnehmen, läßt es praktisch erscheinen, ihre komplizierteren Drüsen in einem besonderen Abschnitt zu behandeln.

α) Mehrzellige Drüsen von noch unbestimmtem Typus. Die Paketdrüsenzellen der Schnurwürmer. Nach Bürger haben wir es hier allerdings noch nicht mit mehrzelligen Drüsen zu tun, sondern mit paketförmig zusammengefaßten einzelligen Gebilden. Es dürfte jedoch schwierig sein, festzustellen, wieweit die Ausführgänge der einzelnen Drüsen terminal miteinander verschmolzen sind. Auf jeden Fall wird uns hier die Entstehung einer primitiven zusammengesetzten Drüse gut vor Augen geführt. „Die Drüsenpakete treten dadurch, daß sie in grubenartigen Vertiefungen der bindegeweblichen Grundschicht eingebettet sind, besonders klar hervor.“ Derartige Paketdrüsen finden sich gemeinschaftlich mit becherförmigen und schlauchförmigen einzelligen Drüsen in großer Menge in der Nemertinenhaut (s. Fig. 8 a).

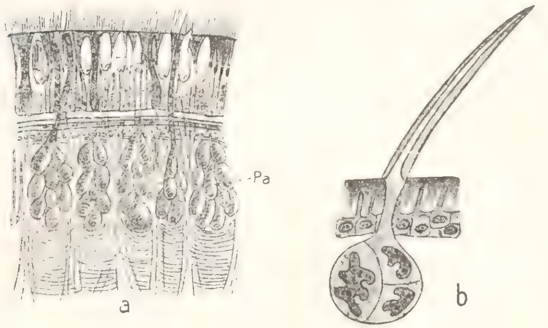
Drüsenhaare. Wir haben schon gesehen, daß die Chitinhaare der Arthropoden von besonders umfangreichen Hypodermiszellen erzeugt werden. In gewissen Fällen sind solche Haare hohl und dienen dann zur Leitung eines Sekrets, das von einer unter dem Haar befindlichen Zelle erzeugt wird. In anderen Fällen handelt es sich um mehrere Drüsenzellen, die zu einer Kugel zusammengeballt und von einer Tunica propria umgeben sind. Die Kerne der Drüsenzellen sind stark verästelt. Bei der Raupe von Saturnia carpini steht das Drüsenlumen des Haares durch feinste Porenkanälchen mit der Außenwelt in Verbindung. Wird das Tier angefaßt, so treten aus den Oeffnungen winzige Tröpfchen einer giftig wirkenden Flüssigkeit nach außen, welche die Raupe vor weiteren Insulten schützt (s. Fig. 8b).

Die dreizelligen Drüsen von Phronima sedentaria (Amphipode). Sie finden sich nach Zimmermann an vielen Stellen des Körpers, besonders auf dem Rücken unter den Brustringen. Diese als dankbares Studienobjekt sich erweisende und deshalb ziemlich bekannte Drüse schließt sich dem vorigen Typus in gewisser Weise an, zeigt jedoch einige neue interessante Verhältnisse. Eigentlich besteht die Drüse aus 4 Zellen (im 5. bis 7. Brustbeinpaar besitzen die Drüsen sogar 5 bezw. 6 Zellen), denn der dazu gehörende, ausfürende Kanal hat ebenfalls den Wert einer Zelle, was sich an der terminal anhängenden Cytoplasmasubstanz, die einen Kern enthält, erkennen läßt. Von den 3 Zellen des eigentlichen Drüsenkörpers sezernieren nur 2. Die dritte ist wesentlich kleiner; es ist die Ampullarzelle, so genannt wegen ihres Ampullarfortsatzes, einer blasenartigen Bildung, die durch eine Kittsubstanz mit den beiden übrigen Zellen verbunden ist. In die Ampulle münden nun radial angeordnete Drüsenkanälchen, welche das in den beiden sezernierenden Zellen erzeugte Sekret in erstere ableiten. Sie sind verzweigt, besitzen ein

deutliches Lumen und eine distinkte Kanalwand. Eine dunkel sich färbende Substanz in ihrem Umkreis dürfte wohl fertiges Sekret sein, das sie durch die Wand aufnehmen. Genau in der Mitte der Ampulle beginnt der lange ausführende Kanal. Die Bedeutung des Sekrets ist unbekannt (s. Fig. 8c). — Wie sich aus diesem noch ziemlich primitiven Drüsentypus ein höherer entwickeln kann, an dem schon Drüsenacini (Läppchen) auftreten, zeigt das folgende Beispiel:

Die „Supramaxillardrüse“ der Honigbiene (Apis). Es handelt sich um eine sogenannte Speicheldrüse, der in unserem Falle die Aufgabe zufällt, den Futtersaft zu liefern, mit welchem die Arbeiterin die Bienenlarven ernährt. Die in zwei Exemplaren auftretende Drüse stellt einen langen Schlauch dar, in welchen eine große Anzahl Acini, weit getrennt voneinander, einmünden. Der Sammelkanal selbst erstreckt sich in mehreren Windungen zu beiden Seiten des Gehirns und mündet dann in einen sackartigen Behälter, der am Vorderteil durch eine Oeffnung mit dem Schlund in Beziehung tritt.

Die einzelnen Drüsenzellen sind zum Teil noch sehr lose miteinander verbunden und lassen infolgedessen noch sehr deutlich die Genese des ganzen Gebildes erkennen. Jede Drüsenzelle mündet getrennt von den anderen des Läppchens durch ein besonderes Röhrchen auf einer hügelartigen Erhebung, der Intima des Sammelkanals, in letzteren ein. Von der Leibeshöhle wird der gesamte Drüsenkörper durch eine dicht anschließende Haut, die Membrana propria, geschieden. Die einzelnen Acini setzen sich aus einer wechselnden Anzahl von Drüsenzellen zusammen. Manchmal wird ein Läppchen nur durch eine einzige Zelle gebildet. Auch an diesem Objekt führen die Sekretkanälchen in die Zelle hinein. Im Inneren derselben werden jedoch ihre Wandungen sehr fein (s. Fig. 8d).



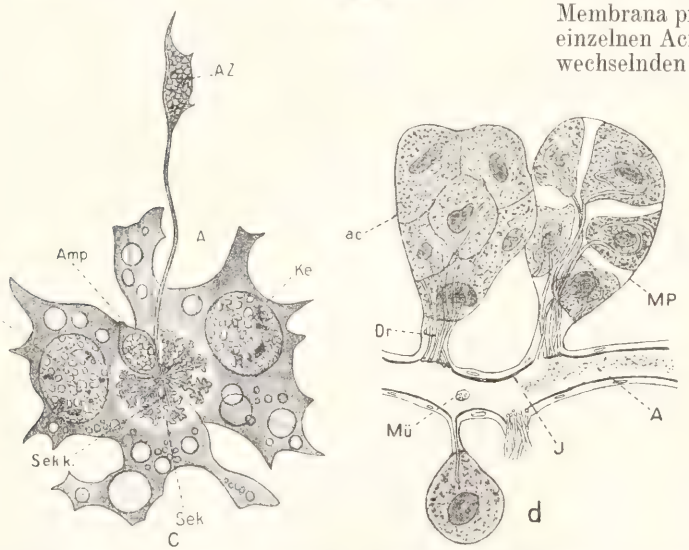


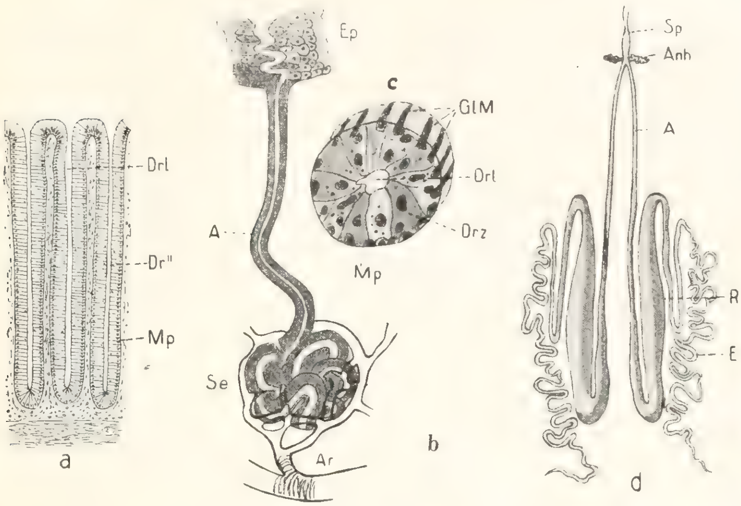
Fig. 8. Einfache mehrzellige Drüsen, a Paketdrüsen, b Drüsenhaar von Bombyx mori, c Dreizellige (4zellige) Drüse von Phronima, d Supramaxillardrüse“ von Apis. a nach Bürger, Nemertinen, Monographie 1895, b nach Leydig, Histologie 1859, c nach Zimmermann, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 52, 1898, d nach Schiemenz, Zeitschr. f. wiss. Zool. 38. Bd. 1883. A Ausführgang, Ac Acinus, Amp Ampullarzelle, AZ Ausführgangskanalzelle, Dr Drüsenkanälchen, J Intima, Ke Kern, Mp Membrana propria, Mü Mündungsstelle der Drüsenkanälchen, Pa Paketdrüsen, Sek Sekret, Sekk Sekretkanälchen.

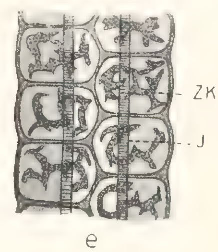
Haben wir in den vorstehenden Abschnitten die Bekanntschaft mit einigen einfachen mehrzelligen Drüsen gemacht, die noch keinen festen Typus darstellen, so sollen nun einige einfache tubulöse und alveoläre Drüsen in verschiedener Ausbildung vorgeführt werden, und zwar unabhängig von der systematischen Stellung des Besitzers.

β) Tubulöse Drüsen. Lieberkühnsche Drüsen. Sie stellen eine sehr einfache Art tubulöser Drüsen dar, die in weitester Verbreitung im gesamten Darmtraktus der Säuger vorkommt. Man kann sie sich entstanden denken durch Einstülpungen des einschichtigen Zylinderepithels des Darms bis beinahe zur Muscularis der

Schleimhaut. Demgemäß enthalten sie auch dieselben Elemente wie letztere. In dem Epithel der Drüse zerstreut liegen schleimproduzierende Becherzellen. Es ist indessen nachgewiesen worden, daß jede epitheliale Zelle der Schleimhaut sich in eine Becherzelle verwandeln kann, sowie ihre Schleimproduktion ein gewisses Maximum erreicht hat. Ueber die ganze freie Fläche des Schleimhautepithels, also auch über das der Lieberkühnschen Drüsen, zieht sich eine ziemlich dicke Cuticula, die mit Stäbchen durchsetzt ist. Nach R. Heidenhain sollen diese Stäbchen Fortsätze des Cytoplasmas darstellen, die von der Zelle eingezogen und ausgestreckt werden können. Dort, wo die Becherzellen ihr Sekret nach außen schicken, fehlt die Cuticula. Das Sekret der Lieberkühnschen Drüsen hat eine verdauende Wirkung (s. Fig. 9a).

Eine gewisse Komplikation erhalten die Verhältnisse bei den Schweißdrüsen.





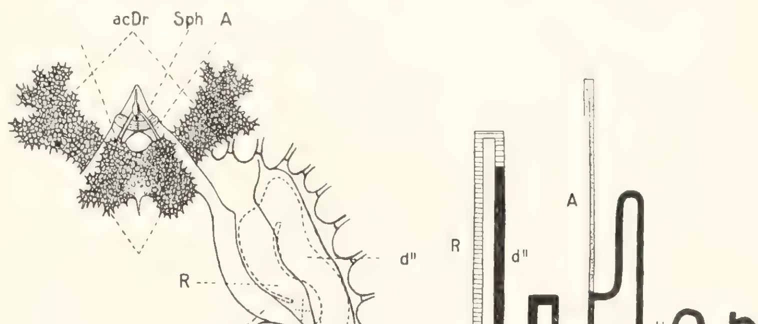


Fig. 9. Tubulöse Drüsen, a Lieberkühnsche Drüsen, b Schweißdrüse (schematisch), c desgl. Querschnitt, d Spinndrüsen von Bombyx mori, e Opt. Schnitt durch einen Teil ders., f Kopfdrüsen von Tomocerus, g desgl., Schema ihres Verlaufs. a nach Böhm und Davidoff, Histologie 1903, b und c nach Kolmer aus Ellenberger-Scheunert, Vergl. Physiologie 1910, d nach Folsom Entomology 1906, e nach Helm, Zeitschr. f. w. Zool. 26. Bd. 1905. f und g nach R. W. Hoffmann, Zool. Anzeiger, 28. Bd. 1905. A Ausführgang Anh Anhangsdrüse, acDr acinöse Drüse, Ar Arterie, $d_1 d_2$ verschiedene Drüsenabschnitte, Drl Drüsenlumen, Drz Drüsenzelle, E Endstück, E Epidermis, GlM Glatte Muskelfasern, J Intima, Mp Membrana propria, R Reservoir, Se sezernierender Abschnitt, Sp Spinnapparat, Sph Sphincter, Zk Zellkern.

Schweißdrüsen. Sie dienen der Schweißsekretion. Wie die Lieberkühnschen Drüsen bilden sie nur einen einfachen Schlauch. An demselben hat sich jedoch schon ein sezernierender Abschnitt von einem Leitungsweg gesondert. Bei niederen Formen, wie den Fledermäusen, bildet der sezernierende Teil der Schweißdrüse einen sackartigen Abschnitt, an den sich ein dünner Ausführkanal anschließt. Bei den höheren Säugern ist die Schweißdrüse ein mehr oder weniger dünner Schlauch, dessen sezernierender Anteil aufgeknäuelt ist (daher Knäueldrüse). Um die gesamte Drüse zieht

sich eine strukturlose Membrana propria. Zwischen ihr und dem sezernierenden Teil findet sich eine Schichte glatter Muskelfasern. Innerhalb der Lederhaut verläuft der Ausführkanal ziemlich gerade. An der Epidermisgrenze verliert er seine Wandung und zieht nun in mannigfachen Windungen als einfacher Spalt bis zu ihrem Ende. Die Schweißdrüsen finden sich übrigens nicht bei allen Säugern. In erster Linie sind sie Exkretionsorgane. Dort wo sie in größerer Anzahl vorkommen, fällt ihnen überdies noch eine bedeutsame Rolle bei der Wärmeregulierung des Körpers zu (s. Fig. 9b).

Auf einer weiteren Stufe der Differenzierung findet sich außer dem Drüsenabschnitt und der Ausführröhre noch ein Speicherraum für das Sekret vor.

Spinndrüsen. Spinndrüsen der Raupen. Es sind zwei mächtige, schlauchförmige Organe, die am Hypopharynx der Raupen durch einen unpaaren Kanal nach außen münden. Bei manchen Formen sind die Spinndrüsen mehrmals länger als der ganze Körper des Tieres. So ist z. B. bei Bombyx mori das Verhältnis wie 1:5. — Drei Abschnitte lassen sich bei den meisten Raupenspinndrüsen unterscheiden: Der vielfach geschlängelte Endfaden, daran anschließend der aufgetriebene Sekretbehälter und nach vorne der Ausführgang. Das ganze Organ ist äußerlich mit einer zelligen Haut, einer Art Peritonealhülle (Korschelt) bekleidet. Immer nehmen nur zwei Zellen den Umfang der Drüse ein. Sie haben deshalb auch eine ganz ungewöhnliche Größe. Ueber diesen Zellen breitet sich, als Grenzschicht gegen das Drüsenlumen, eine — namentlich im mittleren Verlauf — außerordentlich dicke Intima aus. Sie besitzt eine deutliche Strichelung, die wohl der Ausdruck einer Perforation ist. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß, nach Helm, bei der Häutung der Raupe auch die Intima abgeworfen wird. Sie verhält sich also wie die Chitincuticula der Körperoberfläche. Es ist möglich, daß die hervorragende Dicke der Intima eine Bedeutung für die Aussteifung des ganzen Organs hat.

Sehr interessant sind die Verhältnisse des Drüsenepithels. Nach der Verteilung der eigenartig verzweigten Kerne zu schließen, deren merkwürdige Gestalt auf ihre sekretorischen Tätigkeit zurückzuführen ist (s. den Artikel „Sekretion"), haben vorwiegend die beiden letzten Abschnitte Drüsenfunktion. Daß dem mittleren Teil noch die Aufgabe eines Sekretbehälters zufällt, ist eine Sache für sich.

Der vordere Teil der Ausführröhren setzt sich in den unpaaren Spinnapparat fort, der in zwei Abschnitte zerfällt. Der hintere Teil (die sogenannte Fadenpresse) erscheint ventral eingedrückt und besitzt nur ein spaltförmiges Lumen. An dieser Stelle gelangen die von den beiden Drüsen erzeugten Seidenfäden zusammen. Sie nehmen hier bandförmige Gestalt an und werden miteinander durch ein Sekret verklebt, das wahrscheinlich von zwei kleinen an jener Stelle einmündenden acinösen Drüsen erzeugt wird. Der vordere Abschnitt ist nur Leitungsröhre und übt keinerlei Veränderung auf den Seidenfaden mehr aus. An beiden Teilen inserieren zahlreiche Muskelfäden (s. Fig. 9d), welche die Aufgabe haben, das Kanallumen passend zu verändern und so die Dicke des Fadens zu regulieren. Das Sekret der Drüse wird bekanntlich zum Spinnen des Kokons benutzt. Es erstarrt, sobald es an die Luft gelangt (s. Fig. 9d).

Es folgt nun eine Drüse, die sich dadurch weiter kompliziert, daß sie sich einerseits verzweigt, andererseits ihre einzelnen Abschnitte Verbindungen untereinander eingehen.

Die tubulösen Kopfdrüsen von Tomocerus plumbeus L. Es sind zwei mächtige, paarige Gebilde, die zu beiden Seiten der Unterlippe dieses Collembolen liegen. Ihrem Verlauf nach stellen sie je einen am distalen Ende aufgeknäuelten Röhrenkomplex dar, dessen einzelne Partien mehrfach Verbindungen untereinander eingehen. Es lassen sich an jeder Drüse unterscheiden: ein Drüsenausführgang, zwei verschieden gestaltete sezernierende Röhrensysteme und ein Sekretbehälter. Figur 9g gibt ein Schema der Verzweigung und Verästelung des Röhrensystems. Die Abschnitte d1 und d2, die histologisch sich verschieden verhalten, produzieren das Sekret. Am Ende des einen Drüsenabschnittes findet sich ein Reservoir (R). Die Ausführgänge beider Drüsen vereinigen sich zu einem kurzen unpaaren Stück, in das auch die Ausführkanäle zweier acinöser Drüsen einmünden. Vor Eintritt in dies unpaare Stück legt sich um jeden Leitungskanal ein sphincterartiger, quergestreifter Muskel, der die Ableitung des Sekrets nach dem Belieben des Tieres zu regeln vermag. Durch diesen Verschluß der Drüse wird das Sekret in dem Reservoir unter eine gewisse Spannung versetzt, infolgedessen kann es sich sofort nach außen ergießen, wenn der Muskel erschlafft. Die Wichtigkeit dieses Mechanismus geht aus der Funktion der Drüse hervor: er befähigt das Tier, das klebrige Sekret jederzeit nach außen und in eine an der Ventralseite des Körpers bis zum sogenannten Ventraltubus hinziehende Röhre zu ergießen. Letzterer ist ein Haftapparat, der es dem Tier, infolge des von den Kopfdrüsen gelieferten Sekrets ermöglicht, sich an glatter oder selbst vertikal verlaufender Unterlage festzuheften (s. Fig. 9f und g).

γ) Einfache alveoläre Drüsen. Hautdrüsen der Myriapoden. Sehr einfache Gebilde stellen gewisse bei den Diplopoda vorkommende Hautdrüsen dar, deren Sekret durch die sogenannten Foramina repugnatoria, kleine Oeffnungen, die in regelmäßigen Abständen zu beiden Seiten des Rückens verlaufen, nach außen geleitet werden. Das Sekret hat defensive Bedeutung. Bei Orthomorpha gracilis, einer Polydesmide, soll es sogar freie Blausäure enthalten.

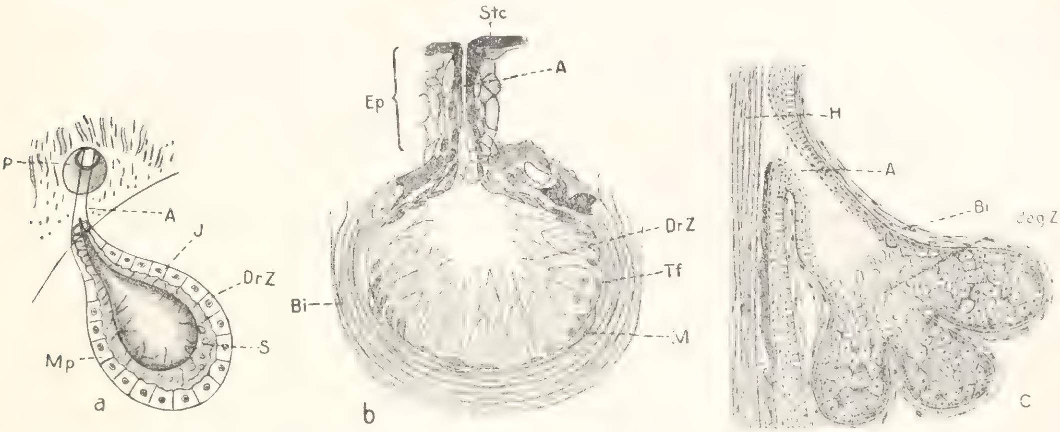


Fig. 10. Alveoläre Drüsen, a Hautdrüse von Julus, b Schleimdrüse des Froschs, c Talgdrüse eines Säugers. a nach Leydig, Histologie 1859, b nach Junius, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 47, 1896, etwas verändert, c nach Maurer, Epidermis, 1895, stark verändert. A Ausführgang, Bi Bindegewebe, degZ degnerierte Zellen, E Epidermis, H Haar, J Intima, M Muskelschicht, Mp Membrana propria, P Porenkanälchen der äußeren Haut, S Sekret, Stc Stratum corneum, Tf Tunica fibrosa.

Es wird in birnförmigen Hautdrüsen erzeugt, die sich, nach Leydig, bei Julus folgendermaßen darstellen (Fig. 10a). Nach außen ist das Drüsensäckchen durch eine Membrana propria abgeschlossen. Nach innen davon findet sich das helle oder bräunliche einschichtige Drüsenepithel, das wieder von einer homogenen Intima überdeckt wird. Der Ausführgang scheint keine zelligen Elemente zu enthalten. Das Sekret ist eine intensiv gelbe, zähflüssige Flüssigkeit.

Alveoläre Schleim- und Giftdrüsen der Batrachier (Fig. 10b). Sie zeigen sämtlich einen einfachen Typus, der jedoch eine gewisse Weiterentwickelung gegenüber dem vorigen Beispiel aufweist. Man unterscheidet Schleim- und Gift- oder Körnerdrüsen. Beide sind nahe miteinander verwandt. Nach Junius sind sie sogar nur verschiedene Stadien der nämlichen Art. Es lassen sich an der Drüse unterscheiden: ein Ausführgang und ein Drüsenkörper. Ersterer durchzieht die Epidermis und kann sich auch noch ein Stück in das Corium einsenken. Der obere Teil des Ausführgangs wird von einer dünnen Schicht des Stratum corneum, der untere von kleinen Epidermiszellen begrenzt. Der Drüsenkörper besteht aus drei Schichten: dem eigentlichen Drüsenepithel, der Muscularis und einer bindegeweblichen Haut, die diese überlagert. Endlich treten auch Gefäßkapillaren an die Drüse heran, ebenso Nervenfasern, welche in feinster Verteilung die Muscularis umspinnen. Das Drüsenepithel kann ein sehr verschiedenes Aussehen haben: In einem Fall ist es sehr niedrig und bildet eine dünne ganzrandige Hülle, welche einen großen Sekretraum einschließt, im anderen Fall sind die Epithelzellen hochzylindrisch und unregelmäßig gestaltet. Sie können im Extrem fast das ganze Lumen einnehmen. Ueber die Ursachen dieser Veränderungen herrschen die verschiedensten Ansichten. Einige Autoren deuten sie als Phasen der Sekretion der Drüsenzellen, andere als Zustände der Kontraktion oder der Erschlaffung der Muscularis. Wieder andere nehmen die Wirkung beider Faktoren nebeneinander an.

Bei den Gift- oder Körnerdrüsen geht, gewissermaßen noch während der Sekretion, die Drüsenzelle zugrunde. Man bezeichnet solche Drüsenzellen als holokrin (s. den Artikel „Sekretion“). — Die Schleimdrüsen haben die Aufgabe, die mit starker respiratorischer Funktion versehene Körperhaut vor dem Eintrocknen zu bewahren. Die Giftdrüsen haben protektive Bedeutung.

Als Typus einfacher zusammengesetzter alveolärer Drüsen mögen die Talgdrüsen der Säuger dienen.

Talgdrüsen (Fig. 10c). Fast immer treten die Talgdrüsen in Verbindung mit

Haarbälgen auf. Phylogenetisch scheinen sie mit diesen entstanden zu sein. Nur an wenigen Stellen des Körpers kommen sie von ihnen getrennt vor. Beim Menschen sind es einige Gegenden an den äußeren männlichen und weiblichen Genitalien, so wie am Mundwinkel. Im einfachsten Fall stellt die ganze Drüse nur eine mehrschichtige, knötchenartige Ausstülpung des Haarbalges von nur wenigen Zellen dar. Bei weiterer Ausbildung zerteilt sie sich in drei oder mehr Alveolen, die entweder gedrungen dem Haarbalg ansitzen, oder durch besondere Ausführgänge in den Hauptgang einmünden. Gelegentlich finden sie sich rosettenförmig um diesen gruppiert. Sehr merkwürdig ist, daß die Entwickelung der Drüsen im umgekehrten Verhältnis zur Ausbildung des Haares steht, an dem sie sitzen. So finden sich an starken Haaren kleine Drüsen, an schwachen große. Sind die Drüsen sehr entwickelt, so besitzen sie einen eigenen Ausführgang, der selbständig auf der Oberfläche der Haut ausmündet, während der Haarbalg nur ein kleines Anhängsel des ersteren darstellt. Infolge der geschilderten Einrichtungen gelangt das Sekret unmittelbar an das Haar, für das es einen schützenden Ueberzug liefert.

Was den feineren Bau der Drüse anbelangt, so ist sie äußerlich von einer dünnen bindegeweblichen Hülle umgeben, die sich entweder vom Haarbalg ableiten läßt, oder, wenn es eine freie Drüse ist, von der Lederhaut herstammt. Nur die äußeren Zellschichten der Drüsen sind intakt, nach innen unterliegen ihre Zellen mehr und mehr der Degeneration, wobei sich im Cytoplasma kleinste Tröpfchen ansammeln. Diese Ausscheidungen und die Reste der degenerierenden Zellen bilden den sogenannten Talg, der im frischen Zustand von öliger Konsistenz ist.

δ) Komplexe Drüsen der Säugetiere. Milchdrüsen.

Sie sind durch die Tatsache, daß ihr Sekret dem heranwachsenden Jungen als Nahrung dient, von höchster Bedeutung für diese Formen. Der Säugeakt selbst ist überdies für die Säugetiere so charakteristisch, daß nach ihm die Gruppe ihren Namen erhielt. Ueber die Herleitung der Drüsen ist man bis in die neueste Zeit noch nicht ganz einig, doch scheint nach neueren Forschungen (s. „Der Mammarapparat“ von E. Breslau, Ergebnisse der Anatomie und Entwickelungsgeschichte, 19. Bd, 1909) die Auffassung berechtigt, daß die Milchdrüsen aller Säuger von tubulösen Drüsen ihren Ausgang nahmen, wenn auch die Drüsen der primitivsten Säuger, der Monotremen, schon sehr früh einen besonderen Weg einschlugen. Eine Homologisierung beider Typen läßt sich nach heutigem Wissen nicht erzielen. Es sollen deshalb auch hier nur die Verhältnisse der höheren Säugetiere erörtert werden. Im fertigen Zustand bildet allerdings die Milchdrüse eine komplex-alveoläre Drüse; dies führte zu der irrigen Ansicht, die Milchdrüsen seien spezialisierte Talgdrüsen. Ihr widerspricht, außer dem Entstehungsmodus der Drüse, die Art der Sekretion, welche nicht wie bei letzteren durch Untergang der Drüsenzellen (sogenannte holokrine Drüsen), sondern wie bei den Schweißdrüsen durch einen intrazellulären Sekretionsprozeß während des Lebens (sogenannte merokrine Drüsen) zustande kommt. Durch zahlreiche neuere Untersuchungen scheint die Verwandtschaft zwischen den Milchdrüsen und den Schweißdrüsen der Placentalier erwiesen zu sein.

Die ausgebildete Milchdrüse besteht aus einer größeren Anzahl einzelner Läppchen (Lobi), die in den meisten Fällen in einzelnen Poren auf der Zitze nach außen münden (s. Fig. 11f). Jeder Lobus gliedert sich wieder in einzelne Loboli, die ihrerseits in kleine Alveolen zerfallen. Alle diese Teile hängen durch kleinere und größere Ausführkanäle miteinander zusammen, die schließlich in den gemeinsamen Sammelkanal — den Milchgang — einmünden. Die Säugetierzitzen können sich sehr verschieden verhalten. Bei den Beuteltieren münden, für gewöhnlich, die Milchdrüsen auf einer Papille am Grund der sogenannten Zitzentasche. Erst während der Brunstperiode wird durch die Sekretion und das Saugen des Jungen die Zitze hervorgestülpt. Auch bei den höheren Säugern wird, wenigstens embryonal, eine Zitzentasche angelegt, die dann aber später in vielen Fällen nur einen geringen Teil der Zitzenoberfläche darstellt. Beim Rind besteht die Besonderheit, daß im Innern der Zitze ein weiter Sammelkanal — der sogenannte Strichkanal — verläuft. Früher faßte man ihn als eine Zitzentasche auf, an deren Grund die Drüse einmündete (s. Fig. 11 a—d).

Was den feineren Bau der Drüse anbelangt, so bestehen die Alveolenbläschen bei den meisten Säugern aus einem sezernierenden Zylinderepithel, das äußerlich von einer Membrana propria umgeben ist. Zwischen ihr und dem ersteren finden sich sogenannte Korbzellen, die neuerdings als kontraktile Elemente unvergleichbar den glatten Muskelfasern der Schweißdrüsen aufgefaßt werden. Im Corium der Zitzen finden sich ebenfalls glatte Muskelfasern, die sich zum Teil als Zirkulärfasern um die Drüsenausführgänge legen können (s. Fig. 11g).

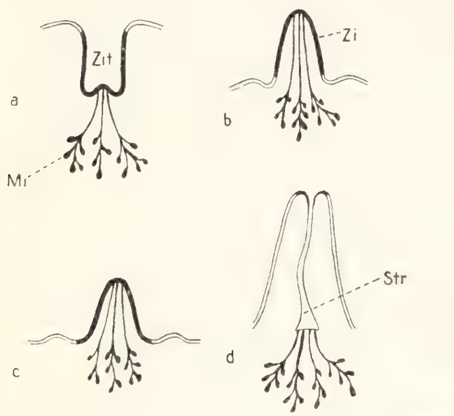
Das Sekret der Milchdrüse, die Milch, kann in ihrer Beschaffenheit stark variieren. Gegen Ende der Tragezeit und einige Tage nach der Geburt wird das sogenannte Collostrum erzeugt, eine gelbliche Flüssigkeit, die eiweißreicher als die Milch ist und kleine fettreiche Körperchen, wahrscheinlich Leukocyten, enthält, die durch das Drüsenepithel in die Alveolarräume ge-

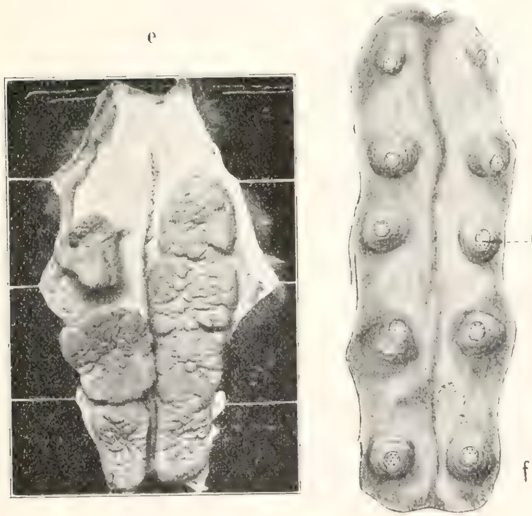
wandert sind. Bei der Milchbildung wachsen die Drüsenzellen mächtig an und erzeugen in sich eine Menge Fetttropfen, die zusammenfließen und schließlich in das Lumen ausgestoßen werden, ohne daß die Drüsenzelle in der Regel dabei zugrunde geht, wie man früher annahm.

Speicheldrüsen. Sie gehören als Anhangsgebilde der Mundhöhle, aus deren Epithel sie durch Wucherung hervorgehen, zum Verdauungstraktus. Ihrem Bau nach sind sie alveolär, tubulös und alveolär-tubulös. Je nach der Art ihres Sekrets kann man die Drüsen einteilen in muköse Drüsen, die vorwiegend fadenziehenden Schleim und wenig eiweißhaltige Substanz sezernieren, in seröse Drüsen mit dünnem eiweißhaltigen und enzymreichen Sekret und in gemischte Drüsen, deren Sekret beide Substanzen in wechselnden Prozenten enthält. Je nach dem Stadium der Sekretion, in welchem sich die Drüsen befinden, wechselt auch ihr morphologisches Verhalten. Nachfolgend soll auf eine Vertreterin des gemischten Typus — die Submaxillardrüse (Unterkieferdrüse) — näher eingegangen werden.

Die Drüse variiert sehr bei den einzelnen Tierarten in bezug auf den Anteil an serösen und Schleimdrüsen. So besteht z. B. beim Hund die Submaxillaris überwiegend aus mukösen, beim Menschen vorherrschend aus serösen Elementen. Dazwischen gibt es alle möglichen Uebergänge. Wir wollen uns nun etwas näher mit der gut bekannten menschlichen Drüse beschäftigen.

Ihr Hauptausführgang — der Ductus Whartonianus — mündet in die Mundhöhle; er setzt sich aus zwei Zellagen zusammen, eine äußere Schicht, die jetzt als eine Art Muskelzellschicht (ein Myoepithel) aufgefaßt wird, und eine innere, die ein Zylinderepithel darstellt. Nach außen liegt über dem Kanal eine strukturlose Membrana propria, über die sich wiederum eine ziemlich dicke, von elastischen Fasern und Muskelelementen durchsetzte Bindegewebsschicht ausspannt. Von dem Hauptgang gehen zahlreiche einschichtige Sekretröhren





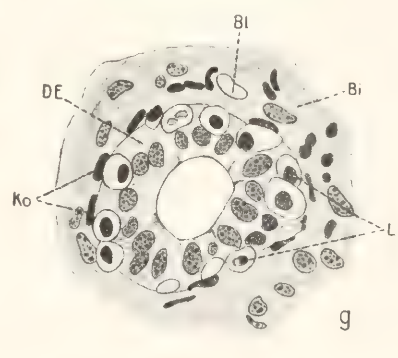


Fig. 11. Milchdrüsen, a bis d Schema der Zitzenbildung, a Marsupialierzitze vor der Laktation, b nach ihr, c Primatenzitze, d Rindzitze. Der zur Zitzentasche gehörige Teil ist schwarz ausgezogen, e Milchdrüsen des Iltis zur Zeit der Laktation, die dritte linke fehlt; die oberste linke Drüse ist so gelegt, daß man ihre Einmündung in die Zitze sehen kann, f Euter einer Hündin, g Querschnitt durch einen Milchdrüsenalveolus einer eben geborenen Ziege. a bis d nach einem Schema Gegenbauers nach moderner Auffassung verändert, e nach einem Präparat des Göttinger zool. Museums, f nach Bievel, aus Ellenberger-Scheunert, Vergleichende Physiologie 1910, g nach M. Ellenberger, Vergleichende mikroskopische Anatomie Bd. I, 1906. Bi Bindegewebe, Bl Blutgefäß, DE Drüsenepithel, DrP Drüsenporen, L Leukocyten, Ko Korbzellen, Str Strichkanal, Zi Zitze, Zit Zitzentasche.

aus, die sich vielfach verzweigen und schließlich in kleine Drüsenlobi auslaufen. Zwischen den feineren und feinsten Drüsenläppchen finden sich die „Speichelröhren", welche von den Hauptausführgängen histologisch und physiologisch differieren. Sie enthalten nämlich basalwärts in ihren Zellen radial angeordnete Sekretgranula (Stäbchenschicht), die auf eine drüsige Funktion schon dieses Abschnittes hinweisen. Welcher Natur letztere ist, bleibt allerdings bis heute fraglich. Die intralobulären Kanäle gehen dann in die mit gewöhnlichen Epithelzellen versehenen Schaltstücke über, an welche sich die eigentlichen Drüsenendstücke anschließen. Letztere können nun verschieden beschaffen sein: entweder enthalten sie Alveolen mit serösen Drüsen, oder Tubuli mit ansitzenden Alveolen, die sämtlich Schleimdrüsen führen. Es können auch noch weitere Kombinationen vorkommen, indem in einem Endstück, das vorwiegend Schleimzellen enthält, auch Eiweißzellen auftreten. Sind sie zu Gruppen vereinigt, so bilden sie die sogenannten Randzellen, die, weil sie häufig nur über den Schleimzellen liegen, auf Schnitten halbmondförmig aussehen und daher — nach ihrem Entdecker Gianuzzi — „Gianuzzische Halbmonde" genannt werden. Die serösen Drüsenzellen der Halbmonde scheiden ihr Sekret durch Sekretkanälchen in Spalten aus, die mit dem Kanallumen in Verbindung stehen. Unter der Membrana propria der sezernierenden Abschnitte verlaufen wieder Korbzellen als feine miteinander anastomosierende Zellelemente. Zwischen den Endabschnitten der Drüse findet sich, außer fein verteiltem Bindegewebe, ein Netz von Blutkapillaren und Nerven. Aus ersteren bezieht die Drüse

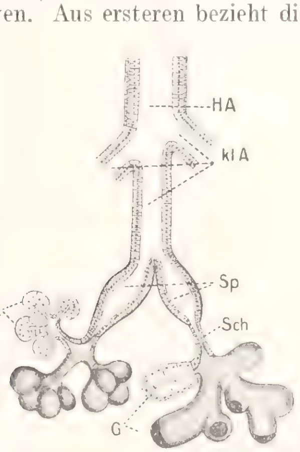


Fig. 12. Schema der menschlichen Submaxillardrüse. Nach Szymonowicz, Histologie, 1909. G Gianuzzische Halbmonde, HA Hauptausführgang, KlAe Kleinere Aeste desselben, Sch Schaltstück, SE Seröse Endstücke, Sp Speichelröhre mit „Stäbchensaum".

die Rohmaterialien zur Sekretbereitung (s. Fig. 12).

ε) Follikuläre Drüsen. Man versteht darunter Drüsen des alveolären Typus, deren einzelne Alveolen ringsum geschlossen sind, die also keine Ausführkanäle besitzen. Das Sekret gelangt infolgedessen nicht auf eine Epithelfläche, sondern wird in den Blut- oder Lymphstrom abgeschieden (über die Bedeutung dieses Vorganges s. den Abschnitt 4 b „Innere Sekretion". Als Beispiel einer solchen Drüse wählen wir die Schilddrüse.

Schilddrüse (Fig. 13). Wie jede echte Drüse stammt auch diese aus einer

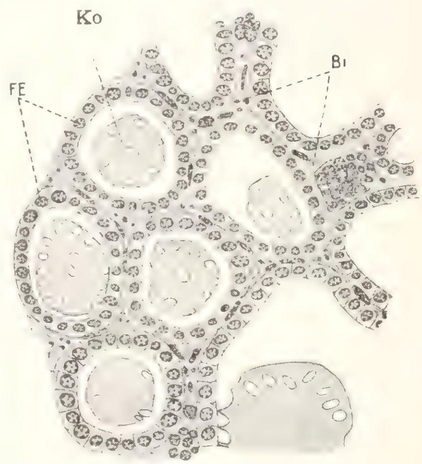


Fig. 13. Schnitt durch die Schilddrüse einer jungen Ziege. Nach Pflücke. Aus Ellenberger, Vergleichende mikroskopische Anatomie Bd. I, 1906. Bi Bindegewebe, Ko Kolloid, FE Follikelepithel.

Epithelanlage. Sie geht aus einer unpaaren, bläschenartigen Einstülpung des ventralen Mundrachenraumes hervor. Zwei laterale, aus dem Epithel der vierten Kiemenspalten entstehende Zellwucherungen werden später wieder zurückgebildet. Das Bläschen verwandelt sich nun in einen soliden Zellkomplex, in dem sich ein Gewirr von Balken ausbildet, die allmählich durch einwucherndes Bindegewebe in eine Anzahl Epithelinseln zerteilt werden. Jeder dieser Zellkomplexe höhlt sich nun median aus, derart, daß sich um ein rings geschlossenes Lumen ein Epithel kubischer oder zylindrischer Zellen ausbreitet. Die einzelnen Follikel sollen beim Menschen mit einer strukturlosen Membrana propria bekleidet sein, bei anderen Säugern fehlt sie. Durch Einwachsen von Bindegewebe, von der die ganze Drüse umhüllenden Kapsel aus, wird das Organ in eine große Anzahl einzelner Läppchen zerteilt. Jedes Läppchen enthält eine größere oder kleinere Anzahl von Follikeln, die rings von Bindegewebe umhüllt erscheinen.

Daß die Drüse früher einen Ausführgang besessen hat, geht aus der rudimentären Bildung des Ductus thyreoglossus hervor. Er erstreckt sich vom Foramen coecum der Zunge bis zum Zungenbein als ein anfangs solider, später hohler Kanal, der noch embryonal zurückgebildet wird. Je nach dem Zustand der Tätigkeit wechselt die Höhe des sezernierenden Epithels. Nach Langendorff (Arch. f. Anat. u. Phys., Suppl., 1889) lassen sich an ihm zwei Arten von Zellen unterscheiden, die Haupt- und die Kolloidzellen. Die letzteren zeichnen sich vor allem durch homogene, glänzende Beschaffenheit und durch starke Färbbarkeit aus. Sie enthalten dasselbe Kolloid, das sich im Drüsenlumen vorfindet. Haupt- und Kolloidzellen sollen nur Zustände ein und derselben Zellform sein. Das Epithel soll schließlich colloidal entarten („Schmelzung des Epithels") und zugrunde gehen. Später gelangt das Kolloid in die Lymphbahnen und von da in das Blut. Wie dies zustande kommt, ist allerdings ebenfalls noch strittig. Nach einigen Forschern geschieht der Abfluß durch Spalten im Epithel, nach anderen durch Dehiszenz der Wandung oder durch Zugrundegehen der kolloidal entarteten Zellen. — Das Organ ist mit einem reichen Netz von Lymph- und Blutgefäßen, sowie Nervenfasern versehen. Das Sekret der Drüse, dessen Zusammensetzung noch wenig bekannt ist, stellt ein höchst wichtiges Produkt dar, dessen Ausfall bei Mensch und Tier schwere Schädigungen und bei vielen Arten den Tod herbeiführt. Bei mangelnder Schilddrüsenfunktion stellen sich z. B. beim Menschen folgende Erscheinungen ein: Zurückbleiben im Wachstum, Verkümmerung der Sexualdrüsen, Hypertrophie des drüsigen Hypophysenteils, trophische Störungen der Haut, ödematöse Schwellungen usw.

4. Sekretion. 4a) Aeußere Sekretion. Was wir hiervon wissen, betrifft zum weitaus größeren Teil die Drüsen der höheren Tiere. Da an anderer Stelle hierüber eingehend berichtet wird (vgl. den Artikel „Sekretion"), kann hier nur ein kurzer Ueberblick gegeben werden. Ueber die bei den Drüsenausscheidungen wirbelloser Tiere sich abspielenden Prozesse sind nur verhältnismäßig wenige Tatsachen bekannt. Einiges haben wir bereits in den vorangegangenen Abschnitten erfahren.

Man kann den Vorgang der Sekretion in zwei Hauptabschnitte teilen: in die Erzeugung des Sekrets in den Drüsenzellen und in sein Austreten in das Drüsenlumen. Damit ist indessen nicht gesagt, daß beide Vorgänge nicht nebeneinander herlaufen können. Allerdings dürfte bei jeder Sekretion der Ausfluß zeitweise inhibiert sein. Das Austreten des Sekrets kann durch eine ganze Reihe von Faktoren verursacht werden. Es kommen dabei in Betracht die Tätigkeit von Muskelelementen, wie die mehrfach erwähnten glatten Muskelfasern, sodann Myoepithelien, wie das Korbzellengeflecht, elastische Elemente wie elastische Fasern, sowie die Membrana propria. Bei vielen einzelligen Drüsen dürfte das Ausfließen zum Teil auch durch die Turgeszenz des produzierten Sekrets hervorgerufen werden, namentlich dort, wo die Drüse, wie bei den Becherzellen, anfangs geschlossen erscheint, ein Verhalten, dessen Vorkommen allerdings von einigen Autoren bestritten wird. Manche anderen chemischen und physikalischen Momente mögen außerdem beim Austreten des Sekrets noch eine Rolle spielen. Indessen dürfte es wohl kaum nötig sein, für diesen Vorgang ein eigenes kinetisches Zentrum anzunehmen, wie dies Zimmermann tut, der ein solches in dem von den Zentralkörpern gebildeten Mikrozentrum gefunden zu haben glaubt. Sodann kann der Sekretausfluß auch geregelt werden durch Verschlußapparate, wie z. B. die Sphincteren der Kopfdrüsen des Tomoceruskopfes (Fig. 9f). Was die Erzeugung des Sekrets der Drüsenzellen anbelangt, so kann sie auf zweierlei Weise vor sich gehen: entweder vollzieht sie sich sukzessive, wobei die Drüsenzellen abwechselnd sekreterfüllt oder sekretleer (sekretarm) sind (so genannte merokrine Drüsenzellen) — hierher gehören die weitaus meisten Drüsenzellen, z. B. die Hautdrüsen der Insektenhaut, die Schweißdrüsen, die Speicheldrüsen — oder die Drüsenzellen gehen bei der Sekretbereitung zugrunde (holokrine Drüsenzellen). Beispiele hierfür bilden die Körnchenzellen der Amphibienhaut, und die Talgdrüsen. Daß beide Typen sich nicht schroff gegenüber stehen, sondern durch Uebergänge miteinander verbunden sind, wie alle Naturerscheinungen, liegt auf der Hand.

Hauptbedingung für die Erzeugung des Sekrets ist die reichliche Zufuhr von Rohstoffen. Sie werden aus den Körperflüssigkeiten bezogen — bei allen höheren Tierformen vorwiegend aus dem Blut. Bei Wirbellosen können die Drüsen direkt von der Leibeshöhlenflüssigkeit umspült werden, wie es für die Supramaxillardrüsen der Biene gezeigt wurde. Alsdann beziehen sie natürlich aus dieser ihre Nähr- und Arbeitsstoffe. Bei höheren Formen sind die Drüsen von einem dichten Netz von Blutgefäßen umsponnen (s. Fig. 9b). Wenn auch die Körpersäfte, bezw. das Blut, nur die Rohmaterialien zur Sekretbereitung liefern, so können doch auch Stoffe direkt aus diesem aufgenommen werden. So werden z. B. nur wenige der Substanzen, welche sich im Harn befinden, von der Niere erzeugt; die meisten werden

fertig aus dem Blut durch eine Art Filterprozeß aufgenommen. Auch Sauerstoff wird bei der Sekretion verbraucht, wie sich für Drüsen mit reichlicher Blutzufuhr leicht nachweisen läßt. Bei Insekten kann ein analoges Verhalten aus dem Herantreten von Tracheenästchen an die Drüsen erschlossen werden. Endlich wird die Sekretion auch durch Nerven reguliert, die entweder auf direktem Wege, d. h. durch Beeinflussung der Drüse selbst, oder indirekt durch Veränderungen, die sie an den Gefäßlumina erzeugen, die Ausscheidungen regeln. Für manche niederen Drüsenorgane ist allerdings eine Innervierung noch nicht festgestellt. In vielen anderen Fällen wurde jedoch konstatiert, daß Nervenfasern geradezu die Drüse netzartig umhüllen.

Wir wollen jetzt etwas näher auf die zellulären Vorgänge während der Sekretion eingehen.

Granuläre Sekretion. Bei vielen Drüsenzellen läßt sich schon äußerlich der Sekretionsprozeß an einem Anwachsen der Zellen erkennen. Im sekreterfüllten Zustand kann eine Drüsenzelle das Mehrfache an Ausdehnung gegenüber dem sekretleeren Zustand besitzen (s. Fig. 14). Tritt das Sekret zuerst in Körnchenform auf, dann lassen sich die einzelnen Phasen der Sekretbereitung

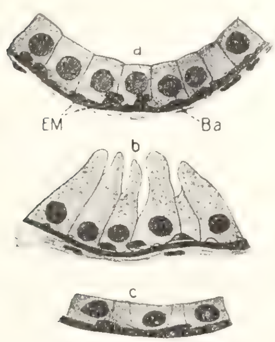


Fig. 14. Drüsenepithel aus den Achselhöhlendrüsen des Schimpansen. Nach Brinkmann, Anatomischer Anzeiger Bd. 34, 1909. a in Ruhe, b zur Sekretion bereit, c nach der Sekretion. Ba Basalmembran, EM Epithelmuskelzellen.

bis zu dessen Ausstoßung genau verfolgen. Als Beispiel mögen die kleinen verzweigt tubulösen Eiweißdrüsen der Zungenwurzel des Menschen dienen. Figur 15 stellt einen Schnitt durch einen Tubulus dar. Bei a findet sich eine sekretfreie Zelle. In der Zelle b beginnen sich die ersten Sekretgranula als feinste Partikelchen einzustellen. Sie wachsen auf Zelle c, d, und e immer mehr heran. Gleichzeitig wächst hiermit auch der Umfang der Zelle. Nun beginnen sich die Körnchen von der Zellbasis zu entfernen und in das Lumen der Drüse auszuwandern. Sie quellen hier auf und fließen dann zu einem mehr oder minder homogenen Sekret zusammen. Solche Sekretgranula stellen übrigens vielfach noch nicht das fertige Sekret dar. Sie sind oft nur dessen Vorstufen.

Vielfach wird das Sekret aus den Zellen durch sogenannte Sekretkapillaren in das Drüsenlumen abgeführt. Entweder handelt es sich dabei um binnenzellige oder um

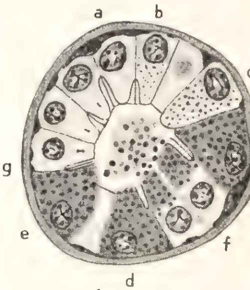


Fig. 15. Querschnitt durch die seröse Zungendrüse des Menschen. Nach Zimmermann, Archiv für mikroskopische Anatomie Bd. 52, 1898. a bis g Zellen mit verschiedenen aufeinander folgenden Sekretionsstadien, zwischen verschiedenen Zellen sieht man intercelluläre Sekretkanälchen mit Kittleisten, in 3 Zellen finden sich Zentralkörper.

zwischenzellige Kanäle. Letztere unterscheiden sich von ersteren außer durch ihre Lage noch durch den Umstand, daß sie von sogenannten Kittleisten begleitet werden. Es sind dies sich besonders tingierende schmale Randpartien, die an jenen Stellen der sezernierenden Drüsenfläche auftreten, wo die einzelnen Zellen aneinanderstoßen (s. das Schema).

Blasenförmige Sekretion. Eine sehr eigenartige Modifikation des vorstehend geschilderten Sekretionsmodus findet sich bei der sogenannten blasenförmigen Sekretion. Auch hier können zunächst Sekretgranula in den Drüsenzellen gebildet werden, welche die Zelle dann jedoch nicht als solche in das Drüsenlumen ausscheidet. Als Beispiel diene die Glandula mandibularis superficialis des Kaninchens, eine tubulöse Hautdrüse (Fig. 16). Niedrige zylindrische Elemente, mit



Fig. 16. 3 Phasen von Drüsenzellen mit blasenförmiger Sekretion. Nach Mislawsky, Archiv für mikroskopische Anatomie 73. Bd, 1909).

nur wenigen Körnchen im Innern stellen Ruhezutände dar. Andere, umfangreichere Zellen, von zylindrischer bis kugelartiger Form bilden Phasen intensiver Sekretbereitung. Die mit ihrer Tätigkeit beginnende Zelle zeigt zwei Zonen, eine basale,

zartkörnige und eine helle distale. Letztere enthält die zu einer homogenen Substanz umgewandelten Sekretgranula. In einem folgenden Stadium verlängert sich nun die Zelle immer mehr und schnürt dann ihr ganzes Terminalteil ab, das als kugelförmiger Tropfen in den Sekretraum fällt. Dieser Abschnürungsprozeß geschieht so lange, bis fast alle Granula verwandelt und ausgeschieden sind. Alsdann tritt für die Zelle eine Ruhepause ein. Daß auch die Kerne an dem Sekretionsvorgang teilnehmen, läßt sich aus ihrem lebhaften auf karyokinetischem Wege stattfindenden Teilungsprozeß erschließen. Gelegentlich findet man bis 4 Kerne in der Zellen, die jedoch in unserem Falle keineswegs bei der Sekretion zugrunde gehen. Bei anderen Drüsen, z. B. bei Milchdrüsen, wurde allerdings ein solcher Vorgang gelegentlich konstatiert. Interessant ist, daß ähnliche Prozesse wie die hier geschilderten, auch im Insektendarm vorkommen (Van Gehuchten, La Cellule, 1890; Degener, Archiv für Naturgeschichte, 75. Jg., Bd. I, 1909, 76. Jg., Bd. I, 1910). Bei der Sekretion im Darm der Ptychopteralarve wächst z. B. in den Drüsenzellen eine fein granulierte Masse, die in direktem Zusammenhang mit dem Protoplasma steht, heran, hebt den Stäbchensaum empor, den sie in das Darmlumen wirft und schnürt sich tropfenartig ab. Nach Degener findet später eine Regeneration des letzteren statt. Bei ein und derselben Zelle wechseln auch hier kontinuierlich Ruhephasen mit Sekretionsphasen ab.

Was wir hier als blasenförmige Sekretion kennen lernten, dürfte wohl als Uebergang zu dem rein holokrinen Sekretionstypus betrachtet werden, bei dem die ganze Drüsenzelle in dem Prozeß aufgeht. Als Besonderheit gegenüber dem merokrinen Typus erscheint hier weniger die Tatsache, daß die Drüsenzelle am Schluß ihrer Leistung zugrunde geht, als daß das Sekret nicht ein von der Zelle geliefertes vitales Produkt, sondern die Zelle selbst darstellt, die sich direkt in Sekret umwandelt.

Eine viel umstrittene Frage ist noch immer, welchen Anteil der Kern an dem Sekretionsprozeß nimmt. Die Antwort hierauf ist um so schwieriger zu geben, als wir bis jetzt noch nicht einmal genau wissen, welche Rolle er in der nicht spezialisierten Zelle spielt. Ihn als Chemozentrum anzusprechen ist entschieden vorderhand noch sehr gewagt. Es kann allerdings nicht geleugnet werden, daß sein morphologisches Verhalten während der Sekretion für eine direkte oder indirekte Beteiligung an diesem Prozeß spricht. Hierauf weist schon die bedeutende Größe der Kerne vieler stark sezernierender Zellen hin. So finden sich z. B. gewaltige vielfach verzweigte Kerne in den Nährzellen vieler Insektenovarien, in den Spinndrüsen von Raupen (s. Fig. 9e) und in den Beindrüsen gewisser Krebse (siehe auch Korschelt: Beiträge zur Morphologie und Physiologie des Zellkerns, Zoologisches Jahrbuch 4. Bd, 1891). Man hat bei solchen Bildern durchaus den Eindruck, als wenn es, außer auf eine Volumenzunahme, vor allem auf eine Oberflächenvergrößerung des Kerns ankäme, zwecks intensivster Beziehungnahme zum Cytoplasma. Als Mittel zur Vermehrung der Kernsubstanz ist wohl auch die häufig beobachtete Erscheinung der Mehrkernigkeit der Drüsenzellen zu deuten (siehe oben das Beispiel bei der „blasigen Sekretion"). Vielfach lassen sich deutlich Unterschiede in Gestalt und Größe des Kerns vor und nach der Sekretion erkennen, so kann er im Ruhezustand der Zelle klein und zackig und während der Tätigkeit rund und groß sein. Auch experimentell ließ sich dies an Drüsenzellen feststellen, die man auf künstlichem Wege durch Pillokarpin zu erhöhter Sekretion reizte. Das Volumen des Kerns konnte hierbei auf das Vierfache anwachsen. Mit der Vergrößerung des Kernes geht sehr oft auch eine deutliche Volumenzunahme der Nukleolen Hand in Hand, was ebenfalls auf irgendeine Beziehung zu dem Sekretionsvorgang schließen läßt. Ganz sicher scheint es auch verschiedentlich erwiesen, daß gelegentlich der Sekretion Substanzen aus dem Kern austreten können. Vielfach ließ sich Ausstoßung von Nukleolarsubstanz, Tropfen und Chromatinteilchen beobachten, ohne daß hieraus notwendig eine direkte Beteiligung dieser Substanzen an dem Sekretionsvorgang erschlossen werden konnte. Hingegen scheint die Tatsache, daß viele Fermente Nukleoproteide sind, auf ihre Herkunft aus dem Kernchromatin hinzudeuten.

4b) Innere Sekretion (s. auch den Artikel „Sekretion"). Wir verstehen darunter die Abgabe von Stoffen an die Blut- oder Lymphbahnen durch drüsenartige Körper (s. das Beispiel der Schilddrüse). Von einem gewissen Standpunkt aus gesehen besitzt allerdings jede Drüse, ja jedes Organ und jede seiner Zellen innere Sekretion; denn ebenso wie die lebende Substanz fortgesetzt Stoffe empfängt, die sie zu ihrem Aufbau und ihrer besonderen Funktion braucht, so gibt sie auch unaufhörlich Stoffwechselprodukte nach außen, d. h. vor allem in die Blutbahnen ab. Schon durch dieses Verhalten stehen eigentlich alle Organe des Körpers in innigster Wechselbeziehung zueinander. Im engeren (gebräuchlichen) Sinne reserviert man jedoch den Begriff „innere Sekretion" einer Anzahl drüsenartiger Körper, deren innere Sekrete ganz spezifische Wirkungen ausüben. Die hauptsächlich hier in Betracht kommenden Organe sind: die Schilddrüse, die Nebenschilddrüsen, die Thymus, die Hypophyse, die Nebennieren, die Bauchspeicheldrüse, die Keimdrüsen (Eierstock und Hoden).[1]

[1] Es ist zu erwarten, daß im Verlauf weiterer Forschungen noch manche anderen Organe mit

Die meisten dieser Drüsen besitzen keine Ausführgänge. Bauchspeicheldrüse und Hoden haben zwar solche; sie dienen jedoch nicht den inneren Sekreten als Abführwege, sondern anderen Stoffen, welche diese Organe noch erzeugen. Neben der inneren Sekretion haben diese Drüsen also auch noch eine äußere. Was die inneren Sekrete besonders charakterisiert, ist ihre Eigenschaft, in die Ferne, d. h. auf andere Organe des Körpers zu wirken, man hat sie deshalb als Hormone (Erwecker) bezeichnet. Werden Drüsen mit innerer Sekretion exstirpiert, so erfolgen schwere körperliche Schädigungen, welche in den meisten Fällen zum Tod der betreffenden Tiere führen.

Die Bedeutung der Drüsen mit innerer Sekretion ist keineswegs für jedes Lebensstadium des Individuums dieselbe. So nimmt die Thymus beim Menschen eine Entwickelung, die schon mit dem zweiten Lebensjahr ihren Abschluß erreicht. Alsdann fällt sie einer Involution anheim, die etwa mit der Pubertätsperiode beendigt ist. Ungefähr bis zu dieser Epoche reicht auch die Hauptfunktionszeit der Hypophyse. Die Keimdrüsen hingegen beginnen ihre Tätigkeit erst mit dem Anfang der Pubertätszeit, sie setzt also dann ein, wenn die sekundären Sexualcharaktere sich auszubilden beginnen. Näheres über die Drüsen mit innerer Sekretion findet sich in Nagel, Handbuch der Physiologie des Menschen, Bd. II, Jena 1906; Oppenheimer, Handbuch der Biochemie, Bd. III, 1909; von Fürth, Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie, Leipzig 1912.

5. Sekrete. Ebenso mannigfaltig, wie die verschiedenen Drüsenorgane, sind auch deren Erzeugnisse. Trotz einer bedeutenden Anzahl von Einzeluntersuchungen sind unsere Kenntnisse über sie im allgemeinen noch sehr lückenhaft, und zwar ebensowohl bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, wie der Zwecke, denen sie dienen. Auf erstere wird an anderer Stelle genauer eingegangen (s. den Artikel „Sekretion“), hier möge nur einiges über letztere erwähnt werden.

Sucht man die Drüsensekrete nach ihren Leistungen einzuteilen, so ergibt sich die Tatsache, daß Organe von sehr verschiedener Form und Herkunft oft Produkte mit sehr ähnlicher Bestimmung zu erzeugen vermögen, wobei allerdings die Sekrete in chemischer Beziehung nicht übereinzustimmen brauchen. Ein Beispiel hierfür bieten die verschiedenen Spinndrüsen gewisser Arthropoden. Bei Schmetterlingsraupen handelt es sich hierbei, wie wir bereits an einem Beispiel gesehen haben, um modifizierte Speicheldrüsen von einfach tubulösem Typus; bei den Weberspinnen um sehr verschieden gebaute tubulöse oder tubulös verästelte Gebilde, die am hinteren Körperende, auf den sogenannten Spinnwarzen (phylogenetisch auf Abdominalextremitäten zurückführbare Organe) oft zu Hunderten nach außen münden. Nach J. Schloßberger (Annalen für Chemie und Pharmacie, 1858) sollen übrigens Seide und Spinnengewebe chemisch ähnliche Stoffe sein.

Nach ihrer physiologischen Bedeutung lassen sich für die Drüsenausscheidungen einige Hauptkategorien aufstellen. Man kann sie etwa einteilen in schützende (protektive) Sekrete, Angriffssekrete (aggressive), den Stoffwechsel beeinflussende Sekrete (Verdauungssekrete und Hormone), Keimdrüsensekrete und in Exkrete. Es muß jedoch gesagt werden, daß nicht alle Sekrete gleich gut sich in dieses Schema einreihen lassen. Die Natur kehrt sich eben sehr wenig an das Ordnungsbedürfnis des Menschen.

Zu den schützenden Sekreten gehören die Produkte aller jener zahlreichen Integumentaldrüsen, welche die Außenfläche vieler niederer Tiere in eine gallert- oder schleimartige Sekretschicht einhüllen (Würmer, Mollusken, Fische, Amphibien). Sie haben neben anderen Zwecken vielfach die Bedeutung, die beim Gasaustausch stark beteiligte Haut vor dem Vertrocknen zu schützen. Protektive Sekrete sind meist auch die Wachsausscheidungen der Integumentaldrüsen zahlreicher Insekten, wie z. B. der Cicaden und Aphiden. Es gehören weiterhin hierher die seidenartigen Sekrete zur Erzeugung von Puppenhüllen und Eikokons vieler Insektenlarven und Spinnen, die halbweichen und harten chitinartigen Stoffe, welche das Integument der Arthropoden überziehen, die Substanzen, aus welchen sich die Wohnröhren mancher Borstenwürmer zusammensetzen, sowie die sehr differenten Sekrete von hornartiger Konsistenz, welche die Eikokons zahlreicher Würmer, Mollusken, Fische usw. bilden. Alle diese letztgenannten Erzeugnisse haben den Zweck, die Tiere oder ihre Eier vor zerstörenden Einflüssen der Außenwelt zu bewahren. Eine andere Gruppe von schützenden Sekreten bilden die giftigen Stoffe der Hautdrüsen zahlreicher Insektenlarven, Amphibien und Fischen, die einen Schutz gegen das Gefressenwerden durch Feinde

innerer Sekretion bekannt werden dürften. Schon nehmen viele Forscher z. B. an, daß auch die Säugetierniere und die Milz Hormone produziert. Noch gar nichts bekannt ist übrigens über innere Sekretion bei Wirbellosen. Vielleicht haben wir derartige Organe in den im Kopf vieler Insekten vorkommenden Corpora allata zu suchen, kleinen, allseits abgeschlossenen Bläschen, die nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich Drüsenfunktion besitzen.

darstellen. Dieselbe Wirkung wird in anderen Fällen durch stark riechende Drüsenstoffe, meistens von Analdrüsen, erzeugt, welche den Feinden der Tiere die Beute verekeln.

Nur kurz erwähnt möge hier werden, daß riechende Sekrete auch bei der Erkennung der Geschlechter und als Excitans und Stimulans bei der Begattung eine bedeutsame Rolle spielen.

Deutlich protektiven defensiven Charakter hat auch die sogenannte Sepia, das Sekret der Tintendrüse (einer Analdrüse) der Cephalopoden. Sie dient dazu, im Augenblicke der Gefahr, durch Trübung des Wassers den Tintenfisch den Blicken des Verfolgers zu entziehen und hierdurch dessen Entkommen zu begünstigen.

Ohne eigentliche Grenze gehen die Defensivsekrete in die Angriffssekrete über, die außer zur Verteidigung auch zum Beutefang verwendet werden können. Hierher gehören z. B. die schon erwähnten Nesselkapselsekrete, die Gifte der verschiedenen Stachelapparate der Aphiden und der Giftzähne der Schlangen

Zu der Gruppe der Sekrete, welche ich als den Stoffwechsel beeinflussende bezeichnet habe, sind zunächst die Erzeugnisse der mit dem Nahrungstraktus in Verbindung stehenden Drüsen, wie der Leber und des Pankreas, sowie der Fermentdrüsen der eigentlichen Darmröhre zu rechnen. Es gehören hierher aber auch die Sekrete der Drüsen mit innerer Sekretion (Hormone).

Was die Sekrete der Geschlechtsdrüsen anbelangt, so nehmen sie eine ganz eigene Stellung ein (sie werden in einem besonderen Artikel „Befruchtung" eingehend behandelt). Ihrer Auffassung als Sekrete dürfte indessen, trotz der eigenartigen späteren Schicksale ihrer aus Zellen bestehenden Produkte, nichts entgegenstehen. Zweifelsohne ist z. B. der Hoden eine tubulöse Drüse. Echte Sekrete, die sich aus Zellelementen (allerdings abgestorbener Zellen) zusammensetzen, haben wir ja schon früher kennen gelernt.

Unter die Kategorie der Drüsenexkrete endlich fallen bald flüssige, bald geformte Produkte, wie sie z. B. von den Malpighischen Gefäßen der Insekten und den Nieren der höheren Tiere zur Ausscheidung gebracht werden. Wie schon an anderer Stelle gesagt wurde, sind Exkrete nicht immer wertlose Abfallstoffe. Gelegentlich, wie wir beim Beispiel der Schweißdrüsen erfahren haben (siehe dort), fällt ihnen sogar noch eine hochbedeutsame Rolle zu.

Literatur. ***Bronns*** *Klassen und Ordnungen. Leipzig 1859. Alle Bände dieses großen zoologischen Sammelwerks, das immer noch nicht abgeschlossen ist, enthalten Hinweise auf Drüsen.* — ***W. Biedermann,*** *Geformte Sekrete. Zeitschr. f. allgem. Physiologie Bd. 2, 1903.* — ***O. Bürger,*** *Nemertinen, Fauna und Flora des Golfs von Neapel. Berlin 1895. Allerhand Material findet sich auch in den übrigen großen Monographien der Sammlung Fauna und Flora des Golfs von Neapel. Berlin.* — ***O. Bütschli,*** *Vorlesungen über vergleichende Anatomie. Leipzig 1910.* — ***W. Ellenberger,*** *Handbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie der Haustiere 3 Bde., Berlin 1906 bis 1911.* — ***W. Ellenberger und A. Scheunert,*** *Lehrbuch der vergleichenden Physiologie der Haussäugetiere. Berlin 1910.* — ***F. Doflein*** *Lehrbuch der Protozoenkunde III. Aufl., 1911.* — ***O. von Fürth,*** *Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. Jena 1903.* — ***Derselbe,*** *Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie I. Bd. Gewebechemie. Leipzig 1912.* — ***L. v. Graff,*** *Monographie der Turbellarien. I Rhabdocoelida. Leipzig 1882.* — ***Derselbe,*** *Die Organisation der Turbellaria acoela. Leipzig 1891.* — ***Derselbe,*** *Monographie der Turbellaria (Landplanarien). Leipzig 1899.* — ***A. Gurwitsch,*** *Morphologie und Biologie der Zelle. Jena 1904.* — ***M. Heidenhain,*** *Plasma und Zelle I, 1. Jena 1907.* — ***A. Koelliker und V. v. Ebner,*** *Handbuch der Gewebelehre 3. Bd., 6. Aufl. Leipzig 1889 bis 1902.* — ***H. J. Kolbe,*** *Einführung in die Kenntnis der Insekten. Berlin 1893.* — ***E. Korschelt,*** *Beiträge zur Morphologie und Physiologie des Zellkerns. Zoologische Jahrbücher. Jena 1889.* — ***E. Korschelt und K. Heider,*** *Lehrbuch der vergleichenden Entwickelungsgeschichte der wirbellosen Tiere. Allgemeiner Teil, I. Lief., 1. u. 2. Aufl., IV. Kap. Ei und Eibildung. Jena 1902.* — ***A. Lang,*** *Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der wirbellosen Tiere 1. Aufl. Jena 1894. 2. Aufl. unvollendet. 3. Aufl. gänzlich umgearbeitet unter dem neuen Titel: Handbuch der Morphologie wirbelloser Tiere; bisher 2 Bd. 1 Lief. 1912.* — ***Derselbe,*** *Die Polycladen des Golfs von Neapel. Leipzig 1884.* — ***F. Leydig,*** *Lehrbuch der Histologie. Frankfurt a. M. 1857.* — ***Derselbe,*** *Zur Anatomie der Insekten. Archiv f. Anat. u. Physiol., Jahrg. 1859.* — ***Fr. Maurer,*** *Die Epidermis. Leipzig 1895.* — ***A. Oppel,*** *Lehrbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie 3 Bde. Jena 1896 bis 1900.* — ***O. Oppenheimer,*** *Handbuch der Biochemie 3. Bd. Die Drüsen und die Abscheidungen 7. Bd., 1. Hälfte. Jena 1910.* — ***A. Packard,*** *A Text-Book of Entomology. New York 1903.* — ***A. Reichard,*** *Ueber Cuticula und Gerüstsubstanzen bei wirbellosen Tieren. Inauguraldissertation. Heidelberg 1902.* — ***F. E. Schulze,*** *Epithel und Drüsenzellen. Archiv für mikroskopische Anatomie Bd. 3, 1867.* — ***H. Winterstein,*** *Handbuch der vergleichenden Physiologie, 2. Bd. Physiologie des Stoffwechsels 1. Hälfte. Jena 1911. Die 2. Hälfte mit den Kapiteln Sekretion und Exkretion erscheint demnächst.* — ***K. Zimmermann,*** *Beiträge zur Kenntnis einiger Drüsen und Epithelien. Archiv f. mikrosk. Anatomie Bd. 52, 1898.* — *Ueber Drüsen der Wirbellosen gibt es keine Zusammenfassungen. Die Literatur besteht in zahllosen Einzelarbeiten und ist über viele Zeitschriften zerstreut. Vieles Wissenswerte findet sich z. B. in folgenden Zeitschriften: Anatomischer Anzeiger, Anatomische Hefte, Archiv für mikroskopische Anatomie, Archiv für Naturgeschichte, Zeitschrift für wissen-*

schaftliche Zoologie, Zoologischer Anzeiger, Zoologische Jahrbücher, Abteilung Anatomie und Ontogenie.

R. W. Hoffmann.

Drummond

Thomas.

Geboren am 10. Oktober 1797 in Edinburg, gestorben am 15. April 1840 in Dublin. Er bekam seine Ausbildung in der Kadettenschule zu Woolwich, trat 1815 in das Ingenieurkorps ein, 1824 bis 1830 nahm er teil an der Expedition zur geodätischen Aufnahme von Irland. Im Jahre 1831 wurde er Politiker, 1835 Unterstaatssekretär für Irland. 1826 beschrieb er in den Philosophical Transactions das unter seinem Namen bekannte Kalklicht.

Literatur. *Biographie von* ***R. A. Larcom*** *in Papers on the Duties of Royal Engineers, Bd. IV, 1840. —* ***R. Barry O'Brien****, Life and Letters of T. D., 1889.*

E. Drude.

Du Bois Reymond

Emil.

Geboren am 7. November 1818 in Berlin, gestorben am 26. Dezember 1896 in Berlin. Er besuchte das französische Gymnasium in Berlin, hörte in Berlin und Bonn Vorlesungen aus den verschiedensten Wissenschaften, eine Zeitlang vornehmlich der Theologie, wandte sich nach seiner Rückkehr nach Berlin aber endgültig der Medizin zu und trat bald in nähere Beziehungen zu Johannes Müller. Er promovierte 1843, habilitierte sich 1846 an der Berliner Universität, wurde 1855 dort Extraordinarius, 1858 als Müllers Nachfolger ordentlicher Professor der Physiologie. 1851 hatte die Berliner Akademie der Wissenschaften ihn zu ihrem Mitglied ernannt, von 1867 an war er ihr ständiger Sekretär. Du Bois Reymond gehört der physikalischen Richtung an. Als Ergebnis dieser Studien veröffentlichte er 1842 die Abhandlung über den sogenannten Froschstrom und die elektrischen Fische (Poggendorfs Annalen Bd. 58) und die bekannte Doktorarbeit über die von den Alten überkommenen Nachrichten bezüglich der elektrischen Fische. Nach jahrelanger emsigster Arbeit veröffentlichte Du Bois Reymond 1848 den ersten Band seiner Untersuchungen über tierische Elektrizität, die 1849 und 1860 durch den zweiten Band ergänzt wurden und Du Bois Reymonds historischen Ruf begründeten. Als glänzender Redner hielt er wiederholt bei feierlichen Anlässen Aufsehen erregende Gelegenheitsreden, unter denen, auch wegen des bekannten Schlußwortes „Ignorabimus", die über die Grenzen der Naturerkenntnis (1882) sich noch heute einer gewissen Popularität erfreut.

Literatur. ***J. Rosental****, Archiv für Physiologie [illegible]. —* ***Paul Schultz****, Deutsche Rundschau B. [illegible] S. 17, 1897. —* ***J. Munk****, Deutsche medizinische Wochenschrift 1897. —* ***J. Bernstein****, Naturwissenschaftliche Rundschau 1897, S. 87. —* ***C. A. Ewald****, Berliner klinische Wochenschrift 1897, Nr. 1. —* ***Th. W. Engelmann****, Abhandlung der Berliner Akademie der Wissenschaften 1898, S. 1. —* ***Erich Metze****, Monatsschrift für Kulturfortschritt, 4. Jahrg. 1911, Heft 3.*

J. Pagel.

Du Hamel du Monceau

Henri Louis.

Er wurde im Jahre 1700 in Paris geboren. Er studierte am Jardin du Roi daselbst Naturwissenschaften, besonders Botanik, und fand 1728 die Ursache einer Safrankrankheit in einem auf den Wurzeln der Pflanze vegetierenden parasitären Pilz. Wie hierin zeigt sich auch später sein vorwiegend auf praktische Fragen gerichtetes Interesse. Von seinen Leistungen verdienen hervorgehoben zu werden die Studien über das Dickenwachstum der Bäume, die Prozesse beim Okulieren und Pfropfen, die Saftbewegung, die Bedeutung von Luft und Licht für die Entwickelung und Ernährung der Pflanzen. Als er zum Inspecteur général im Marinedepartement ernannt war, studierte er die Konservierung des Holzes für den Schiffsbau und andere praktische Fragen. Er hat auch Themen aus der tierischen Physiologie, z. B. die Bildung der Knochen, sowie solche aus der Chemie und Meteorologie bearbeitet. Er starb zu Paris am 12. August 1781.

Von seinen Werken seien genannt „La Physique des arbres" (Paris 1758, 2 Bände, 2. Auflage 1788, deutsch: Nürnberg 1764 bis 1765); „Traité des arbres fruitiers" (Paris 1768, 2 Bände, 2. Auflage 1782, 3 Bände [nach seinem Tode von Poiteau und Turpin herausgegeben, 1808 bis 1835 in 6 Bänden], deutsch: „Pomona gallica oder von Obstbäumen", Nürnberg 1771 bis 1783); „Traité des arbres et arbustes, qui se cultivent en France en pleine terre" (Paris 1755, 2 Bände, Neue Ausgabe von Et. Michel und Loiseleux Delongchamps 1801 bis 1819, 7 Bände); „Avis pour le transport par mer des arbres, des plantes vivaces, des semences et de diverses autres curiosités d'histoire naturelle" (Paris 1753).

Literatur. *Histoire de l'Académie royale des sciences, S. 131 bis 155. Paris 1785.*

W. Ruhland.

Dujardin

Felix.

Geboren am 5. April 1801 zu Tours, gestorben am 8. April 1860 (1862?) zu Rennes, war 1827 bis 1834 Professor der Geologie, Geometrie und Chemie zu Tours. Er veröffentlichte während dieser Zeit einige geologische Arbeiten und eine Flore d'Intre-et-Loire (1833). 1839, nachdem er in der Zwischenzeit in Paris geweilt hatte, wurde er zum Professor für Mineralogie und

Geologie in Toulouse ernannt und übernahm bald darauf den Lehrstuhl für Zoologie und Botanik an der Universität Rennes. Durch seine häufigen Reisen an die Küste wurde er auf die noch wenig bekannten Infusionstierchen (Protozoen) aufmerksam. Er war der erste Forscher, der der Ehrenbergschen Ansicht, die Infusorien wären mit allen Organen ausgestattete höhere Tiere mit Erfolg entgegentrat, indem er ihre einfache protoplasmatische Struktur erkannte. Er nannte diese lebende Grundsubstanz sowohl der Rhizopoden wie der Infusorien „Sarcode" und bahnte so den Weg zu der Auffassung der Zelle als eines Protoplasmagebildes. Er begründete die Klasse der Rhizopoden und wies als erster bei Hydroidpolypen medusenartige Sprößlinge, Knospen, nach. Besondere Verdienste erwarb er sich auch um das Studium der Eingeweidewürmer.

Er schrieb: Promenades d'un naturaliste (Paris 1837), Histoire naturelle des Zoophytes infusoires (Paris 1841), Histoire naturelle des Helminthes (Paris 1844), Manuel de l'observation au microscope (Paris 1843), Histoire naturelle des zoophytes échinodermes (mit Hupé) Paris 1851.

Literatur. *La grande Encyclopédie. Vol. 15. — Carus, Geschichte der Zoologie 1872.*

W. Harms.

Dulong

Pierre Louis.

Geboren am 12. Februar 1785 in Rouen, gestorben am 19. Juli 1838 in Paris. Er war zunächst Arzt. setzte dabei aber sein Vermögen zu, da er nur Unbemittelte behandelte und oft noch unterstützte, wandte sich dann der Physik und Chemie zu, wurde 1820 Professor der Physik an der polytechnischen Schule in Paris, 1830 Studiendirektor und ständiger Sekretär der Akademie. Gemeinsam mit Petit veröffentlichte er 1819 das unter beider Namen bekannte Gesetz, daß das Produkt der spezifischen Wärme in das Atomgewicht eine Konstante ist; 1818 bestimmten die beiden Gelehrten den Ausdehnungskoeffizienten fester Körper bei verschiedenen Temperaturen. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit der Wärme der Metalle und der Gase.

E. Drude.

Dumas

Jean Baptiste.

Geboren am 15. Juli 1800 in Alais, gestorben am 11. April 1884 zu Cannes, wo er zu seiner Erholung den Winter zugebracht hatte, gehört Dumas zu den Chemikern, die auf ihre Zeitgenossen größten Einfluß geübt haben. Seine ausgebreitete Lehrtätigkeit an verschiedenen höheren Lehranstalten in Paris, zuletzt an der Sorbonne, sein literarisches, akademisches und politisches Wirken, seine zahlreichen Experimentaluntersuchungen auf den verschiedensten Gebieten der Chemie machen die von ihm ausgegangenen starken Wirkungen erklärlich. Ueber sein Leben und Wirken gibt der von W. A. Hofmann geschriebene, von übergroßer Bewunderung zeugende Nekrolog Aufschluß (Ber. 18, 629ff.).

Seine Forschungen, die sich zu verschiedenen Zeiten der Feststellung der Atomgewichte von Elementen zugewandt haben, gaben Dumas im Jahre 1827 Gelegenheit, eine ausgezeichnete Methode der Dampfdichtebestimmung auszuarbeiten, die noch heute geschätzt wird. Die von ihm damals erzielten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Folgerungen haben freilich einen recht ungünstigen Einfluß auf die normale Entwickelung des Atomgewichtssystems ausgeübt, da Dumas die Lehre Avogadros in ihrer wahren Bedeutung gar nicht erfaßt hatte und deshalb zu falschen Schlüssen gelangte. Für die organische Chemie, der seine wichtigsten Untersuchungen galten, schuf Dumas seine vortreffliche Methode der Stickstoffbestimmung. Die mit Péligot in den Kinderjahren der organischen Chemie ausgeführten Arbeiten über den Methylalkohol (Holzgeist) und über das Aethal, Verbindungen, die er trotz größter Verschiedenheiten der Eigenschaften als Analoga des Aethylalkohols erkannte, sowie die Erforschung der Trichloressigsäure sind als mustergültige Experimentaluntersuchungen anerkannt. Der spekulative Trieb Dumas tritt bei der letzteren Untersuchung stark hervor, indem er die Entstehung und das chemische Verhalten der Trichloressigsäure zum Ausgangspunkt der „älteren Typentheorie" machte.

Dumas' reiche Phantasie zeigte sich auch in seinen größeren literarischen Erzeugnissen, so in seinen sehr anmutig geschriebenen, aber stark subjektiv gefärbten „Leçons sur la philosophie chimique" u. a. Bedenkt man, daß er häufig sein Interesse für öffentliche Angelegenheiten durch Einsetzung seiner ganzen Kraft betätigte, daß er ferner Jahrzehnte lang Sécretaire perpétuel de l'académie française war, auch die gesammelten Werke Lavoisiers herausgab, so muß man seine Spannkraft und Leistungsfähigkeit bewundern.

E. von Meyer.

Dünen

heißen vom Wind zusammengewehte mehr oder minder hohe Sandrücken (vgl. den Artikel „Atmosphäre").

Düngemittel.

Mineralische Düngemittel.

1. Phosphate: a) Der Phosphorbedarf der Pflanzen. b) Der Phosphorgehalt des Tierkörpers. c) Der Phosphorgehalt der Erdkruste. d) Apatit. e) Staffelit, Osteolith usw. f) Phosphorit. g) Wavellit usw. h) Koprolithen usw. i) Guano. k) Phosphatvorkommen. l) Guanovorkommen. m) Entstehung. n) Verwendung. 2. Chilesalpeter: a) Eigenschaften und Zusammensetzung. b) Vorkommen. c) Entstehung. d) Gewinnung. e) Produktion. f) Verwendung.

1. Phosphate 1a) Der Phosphorbedarf der Pflanzen. Nach P. Vageler enthalten, auf 100 Teile Trockensubstanz berechnet, an Phosphorsäure: Weizen, grün 0,75, Weizenstroh 0,26, Weizenkörner 0,95, Hafer, grün 0,70, Haferstroh 0,33, Haferkörner 0,75, Kartoffelknollen 0,63, Kartoffelkraut 0,70, Erbsen, grün 0,82, Erbsenstroh 0,41, Erbsen 1,00, Eichenholz 0,08, Eichenblätter 0,43, Kiefernholz 0,02, Kiefernnadeln 0,40. Nur die orthophosphorsauren (neutralen oder basischen) Salze der für die Ernährung der Pflanze nützlichen Basen kommen als Nährstoffe der Pflanze in Betracht, alle niedriger oxydierten Phosphorverbindungen wirken als Pflanzengifte. Der Phosphorgehalt der Pflanze ist im Eiweiß enthalten, nur selten kommt es zu direkter Ausscheidung von Phosphaten im Pflanzenkörper, z. B. finden sich im Teakholz häufig Kristalle von Bicalciumphosphat.

1b) Der Phosphorgehalt des Tierkörpers. Durch die Pflanzennahrung gelangt der Phosphor in den Körper der Tiere, die einen noch höheren Bedarf an Phosphor haben und diesen aus der pflanzlichen Nahrung anreichern. Durch die abgestorbenen Organismen und die Anhäufung ihrer Hartteile gelangt die Phosphorsäure wieder in den Erdboden zurück. Durch diesen Kreislauf über die organische Welt kommt es zu einer lokalen Anreicherung der Phosphorsäure in mineralischer Verbindung in der Erdkruste (siehe unten 1 m „Entstehung").

1c) Der Phosphorgehalt der Erdkruste beträgt nach den Berechnungen von Clarke und Vogt etwa 0,09%. Abgesehen von den unten zu besprechenden lokalen Anreicherungen der Phosphorsäure in den Phosphatgesteinen und anderen besonderen Lagerstätten zeigen besonders die Eruptivgesteine zum Teil einen höheren Gehalt an P_2O_5, der aber nur selten über 3% hinausgeht (unter 2431 Analysen der Eruptivgesteine aus den Jahren 1884 bis 1900 weisen nur 12 einen P_2O_5-Gehalt über 2% auf). Durch die Verwitterung der Gesteine gelangt die Phosphorsäure in den Boden und in die Flüsse und das Meer (an der norwegischen Küste fand man 0,016 Teile phosphorsauren Kalk auf 1000 Teile Meerwasser, im nördlichen Eismeer 0,0144, im indischen Ozean 0,0023 bis 0,0046, im roten Meer 0,0025 bis 0,0045). Auch die Mineralquellen und Thermen enthalten einen geringen Phosphorsäuregehalt. Das häufig (seit Berzelius) angeführte Beispiel ist Karlsbad mit 0,007 auf 10000. Es gibt aber Quellen mit wesentlich höherem Gehalt an P_2O_5. Unter 2798 Analysen der verschiedenen Mineral- und Heilquellen enthalten 83 einen Gehalt von phosphorsaurem Natron von über 0,1 auf 10000; nur wenige gehen über einen Gehalt von 1,0 hinaus.

1d) Apatit. Die wichtigste phosphorsaure Mineralverbindung in der Natur, neben der alle übrigen zurücktreten, ist der Apatit, ein Calciumphosphat mit einem Gehalt an Fluor oder Chlor von der Zusammensetzung $3Ca_3P_2O_8.CaF_2$ oder $3Ca_3P_2O_8.CaCl_2$ (entsprechend 42,26 oder 40,92% P_2O_5, 55,55 oder 53,80% CaO und 3,77 F oder 6,82 Cl); meist aber treten beide Verbindungen miteinander in isomorpher Mischung auf. Ein geringer Wassergehalt ergibt sich durch Vertretung einer entsprechenden Menge von F oder Cl durch (OH). Manche Apatite enthalten an Stelle von Ca eine gewisse Menge von Mg oder Mn, andere auch Eisen. Der Apatit ist in reinen (hexagonal pyramidal-hemiedrisch kristallisierenden) Kristallen wasserhell durchsichtig, in den meisten Fällen (besonders größere kristallinische und derbe Massen) undurchsichtig, weiß oder in den verschiedensten Farben (blau, grün, rot, braun usw.) gefärbt. Glasglänzend, auf dem Bruch zum Teil fettglänzend, Härte 5, spezifisches Gewicht 3,16 bis 3,22, von Salzsäure auflösbar (über die nähere mineralogische Charakteristik siehe die gebräuchlichen Lehrbücher der Mineralogie).

1e) Faseriger Apatit, Eupychroit, Francolith, Staffelit, Dahllit, Podolit, Osteolith, Hydroapatit. Außer den kristallisierten, kristallinischen und derben Varietäten des gewöhnlichen Apatit haben sich an verschiedenen Fundorten auch strahlig-faserige bis traubige Ausbildungsformen gefunden, die als faseriger Apatit (zum Teil auch Phosphorit genannt, siehe unten), Eupychroit (nach dem farbigen Phosphoreszieren beim Erwärmen, von Hammondsville bei Crown Point, Essex Co.), Francolit (von Wheal Franco bei Tavistock, Devonshire), Staffelit (von Staffel bei Limburg) bezeichnet werden. Eine dichte bis erdige Abart, die sich besonders im zersetzten Basalt findet, ist Osteolith genannt worden (Ostheim bei Hanau). Charakteristisch ist für diese Varietäten einerseits ein zum Teil beträchtlicher Wassergehalt — solche Apatite sind Hydroapatit genannt worden —, andererseits ein Gehalt an Kohlensäure. Ein faseriges Mineral von der norwegischen Apatitlagerstätte bei Oedegaarden von der Zusammensetzung $2Ca_3P_2O_5.CaCO_3.\frac{1}{2}H_2O$ ist Dahllit genannt worden. Nachdem schon die Untersuchung von durchaus frischen (hexagonalen, dem Apatit gleichen) Kristallen von Staffelit gezeigt hatte, daß die Kohlensäure im Molekül des Minerals enthalten sein muß, fanden sich auf den Podolischen Phosphatlagerstätten kleine hexagonale Kriställchen und strahligfaserige

Partien, deren Analyse auf die Zusammensetzung $3Ca_3P_2O_8.CaCO_3$ führte und die Podolit (Carbapatit) genannt wurden. Es wäre demnach möglich, daß in dem Apatitmolekül die Gruppe Ca(Cl,F) durch $CaCO_3$ ersetzt werden kann (Eupychroit enthält wenig F und Cl, Francolith und Staffelit F, Osteolith, Dahllit und Podolit kein F oder Cl neben CO_2). Genaueres ist darüber und insbesondere über die Rolle des Wassers noch nicht bekannt

1f) Phosphorit. Der Name ist teils für die phosphoreszierenden Vorkommen, teils für die faserigen Varietäten gebraucht worden. Heute faßt man darunter alle die Vorkommen von phosphorsaurem Kalk zusammen, die sich nicht direkt als Apatit erweisen, insbesondere auch die dichten und konkretionären Phosphatmassen, die den Hauptteil der Phosphatproduktion ausmachen. Der Name Phosphorit ist also kein mineralogischer Speciesbegriff mehr, sondern umfaßt mehr im petrographisch-geologischen Sinne alle diese Massen von Calciumphosphat, die nach ihrer eigentlichen mineralogischen Zusammensetzung noch der Aufklärung bedürfen. Im engeren Sinne wird heute der Name Phosphorit insbesondere angewandt auf die konkretionären Phosphatbildungen (für die von der anderen Seite aus noch zum Teil mit Unrecht der Name Koprolithen gebraucht wird, siehe unten), die aber auch unter sich die größten Abweichungen in Gestalt, Eigenschaften und Zusammensetzung zeigen, so daß sich auch nicht annähernd eine einheitliche Charakteristik geben läßt, sondern auf die Werke über die Phosphatlagerstätten verwiesen werden muß. Die Größe geht von den kleinsten Körnchen bis über Kopfgröße hinaus bis zu Klumpen von 1000 kg Gewicht, ihre innere Beschaffenheit ist bald kompakt, bald schalig konzentrisch, in anderen Fällen auch radialstrahlig. Bald sind sie weich oder erdig und leicht zerreiblich, bald erreichen sie fast die Härte des Quarzes. Manche sind wohl auch wirklich amorph (einige sind direkt opalartig), vielfach wird man diese Angabe aber, solange keine mikroskopischen Untersuchungen über wirkliche Isotropie vorliegen, als die Bezeichnung der dichten Beschaffenheit zu nehmen haben. Sehr verschiedenartig ist auch die Art des Auftretens. Bald liegen die Phosphoritkonkretionen einzeln in den Sedimenten eingebettet, bald setzen sie ganze Phosphoritbänke zusammen, vielfach auch gemengt mit organischem Material, Knochen, Zähnen, Schalen, auch wohl echten Koprolithen. Die wesentliche Substanz ist das Calciumphosphat und man kann danach wohl die hochprozentigen Phosphate als die reinsten bezeichnen und in den geringerwertigen eine Vermengung mit anderem sedimentärem Material, kohlensaurem Kalk, Tonerde und Eisen und Sand erblicken. Manche Phosphorite sind kieselig, manche enthalten auch Schwefelkies oder (durch dessen Zersetzung) Gips. Mitunter zeigt sich auch ein beträchtlicher Gehalt an organischer (kohliger oder bituminöser, zum Teil auch stickstoffhaltiger) Substanz. Neben phosphorsaurem Kalk findet sich phosphorsaure Magnesia, Tonerde und Eisen. Wie der Apatit, so enthalten die Phosphorite vielfach einen Gehalt an Fluor oder Chlor, außerdem ist aber auch Jod in verschiedenen Phosphoriten, besonders in den Guanophosphaten, zu finden, das im reinen Apatit nicht vorkommt. In welcher mineralischen Form der phosphorsaure Kalk in den Phosphoriten vorliegt, ist nicht bekannt. Soweit es sich um amorphen (opalartigen) Phosphorit handelt, können wir vielleicht den kolloidalen Zustand darin erblicken, ob und welche kristallisierten Verbindungen noch zwischen diesem und dem Apatit in der Natur vorhanden sind, wissen wir nicht; daß zum Teil auch wirklicher Apatit dabei vorkommt, ist durch mikroskopische Untersuchungen beobachtet.

1g) Wavellit $3Al_2O_3.2P_2O_5.12H_2O$, zum Teil etwas fluorhaltig. Rhombische, nadelförmige Kristalle in radialfaserigen Aggregaten, in der Natur nicht selten auf Klüften von Tonschiefer, Kieselschiefer und anderen Gesteinen, findet sich nur lokal (Mount Holly Springs, Pennsylvanien, in weißem Ton) in einer für die Phosphatproduktion abbauwürdigen Menge.

Die phosphorsäurehaltigen Eisenerze, deren Phosphorgehalt in der Thomas-Schlacke zur Düngung Verwendung findet, sind hier nur zu erwähnen. Die Quelle der Phosphorsäure ist darin vielfach der Apatit. Das verbreitetste Eisenphosphat ist der Vivianit $Fe_3P_2O_8.8H_2O$, an verschiedenen Orten in blauen monoklinen Kristallen vorkommend, in noch größerer Verbreitung in erdiger Form als Blaueisenerde weit verbreitet in Torfmooren und mit Raseneisenstein, doch sind die bisherigen Versuche, ein rentables Verfahren zu finden, um die Phosphorsäure in die lösliche Form überzuführen, gescheitert.

1h) Koprolithen (Kololithen, Urolithen). Als Koprolithen sind die petrifizierten Exkremente vorweltlicher Tiere (besonders von Fischen und Reptilien) der verschiedenen Formationen (Perm, Keuper, Jura und anderer) bezeichnet worden. Durch ihren Phosphatgehalt können sie, wenn in größerer Masse vorhanden, als Düngemittel dienen, bisweilen finden sie sich auch zusammen mit anderen organischen Resten, Knochen, Zähnen, Schalen, ganze phosphatreiche Schichten bildend (Knochenbreccie, Bonebed, im Keuper). Von paläontologischem Wert

sind die Koprolithen, indem aus ihren Einschlüssen (Fischschuppen u. dgl.) auf die Nahrung der sie produzierenden Tiere und aus ihrer Oberflächenskulptur auf die Beschaffenheit des Darmes geschlossen werden kann. Zum Teil findet sich auch der Darm selbst mit seinem Inhalt petrifiziert (Kololithen). Andere Konkretionen (den Reptilien angehörig) sind als ehemalige Harnsteine erkannt worden (Urolithen).

1i) Guano (Huano der Inkas) besteht aus den Anhäufungen von Vogelexkrementen, Federn, Knochen, Vogelleichen, aber auch von anderen Tieren, Fledermäusen, Seehunden, Fischen, die durch die Verwitterung und chemische Umsetzungen eine gewisse Veränderung erfahren haben und mehr oder weniger (zum Teil bis über 60 m) mächtige Ablagerungen von weißer bis brauner Farbe und lockerer bis fester Beschaffenheit bilden. Durch Regenwasser wird der Guano ausgelaugt und weggeführt, er findet sich daher besonders in dem regenarmen Gebiete der südamerikanischen Westküste und andererseits dort, wo durch massenhafte Anhäufung der Vögel die erste Bedingung gegeben ist, an den Orten, die von den Seevögeln als Brutplätze ausgewählt werden, daher besonders auf kleinen, der Küste vorgelagerten Inseln. C. Janisch fand in den verschiedenen südamerikanischen Guanos zahlreiche Diatomeen. Die chemische Zusammensetzung des Guanos wechselt. Der anorganische Hauptbestandteil ist phosphorsaurer Kalk. Neben dem Kalk sind einige Prozent Magnesia und Alkalien vorhanden. Der Phosphorsäuregehalt der verschiedenen Sorten des Peruguanos schwankt zwischen 10 und 17%. Neben der Phosphorsäure ist als wertvoller Dungstoff der Stickstoff vorhanden (als Harnsäure und Ammoniakverbindungen), der Stickstoffgehalt ist aber sehr verschieden und schwankt für den Peruguano etwa von 3 bis 12%. Die organischen Stoffe und das Ammoniak im frischen Guano betragen etwa 50%, Wasser bis 15%. Neben der Harnsäure finden sich Oxalsäure, Fettsäuren, Harze und verschiedene andere stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen. Außerdem auch Schwefelsäure, Chlor und etwas Kieselsäure. Durch Auslaugung des Guanos nimmt der Stickstoffgehalt ab und der phosphorsaure Kalk reichert sich an. Im Peruguano sind die leicht löslichen Alkali- und Ammoniakverbindungen zum Teil in knollenförmigen Konkretionen noch im Guano zurückgeblieben. Durch die Einwirkung der aus dem Guano kommenden Lösungen auf den unterlagernden Kalk (namentlich den Kalk der Koralleninseln) entstehen Lager von Kalkphosphaten, die zum Teil auch direkt noch als Guano bezeichnet worden sind. Ferner entstehen im Guano selbst und in den erwähnten Kalken und auf anderer Unterlage eine Reihe von Guanomineralien, Salmiak $(NH_4)Cl$, Struvit $(NH_4)MgPO_4.6H_2O$, Hannayit $(NH_4)_2Mg_3P_4O_{14}.10H_2O$, Bobierrit $Mg_3P_2O_8.8H_2O$, Newberyit $Mg_2P_2O_7.7H_2O$, Stercorit $HNa(NH_4)PO_4.4H_2O$, Brushit $HCaPO_4.2H_2O$, Metabrushit (Ornithit, Zeugit) $2HCaPO_4.3H_2O$, Kollophan $Ca_3P_2O_8.H_2O$, Monit $Ca_3P_2O_8.3H_2O$, Monetit $Ca_2P_2O_7.H_2O$, Martinit $2H_2Ca_5P_4O_{15}.H_2O$, Minervit $Al_2O_3.P_2O_5.7H_2O$, Teschemacherit $H(NH_4)CO_3$, Taylorit $5K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$, Lecontit $(Na,(NH_4),K)_2SO_4.2H_2O$, Guanovulit $7K_2O.2(NH_4)_2O.12SO_3.11H_2O$.

1k) Phosphatvorkommen. Eine Zusammenstellung der Phosphatvorkommen in den einzelnen Ländern ist aus den einschlägigen Werken über Phosphatlagerstätten zu ersehen. Hier können nur die wichtigsten Erwähnung finden. In Deutschland hat eine bedeutendere Phosphatproduktion nur an einer Stelle im Gebiete der Lahn und Dill stattgefunden, wo die Phosphorite auf den mitteldevonischen Massenkalk auf und in Schlotten und Mulden in ihn eingelagert waren. Die Produktion stieg (von 1864 an) bis zu einer Jahresförderung von 50000 Tonnen und ist heute erloschen. Im südlichen Norwegen treten in genetischer Beziehung zu Gabbrogesteinen eine Anzahl von Apatitgängen auf (Kragerö, Oedegaarden bei Bamle), die zu einer bescheidenen Produktion (1872 bis 1894 100000 t) Veranlassung gegeben haben. Aehnliche Apatitlagerstätten finden sich in Kanada, in Quebec (Ottawa) und Ontario (Renfrew), wo die Produktion etwas größer war (bis 30000 t), aber jetzt auch gering ist (1907: 680 t, 1908: 1622 t). Besonders bekannt sind diese gangförmigen Apatitlagerstätten wegen ihrer mineralogischen Bedeutung als Mineralfundorte und wegen der Wichtigkeit in genetischer Beziehung. Von größerer Wichtigkeit war früher die Phosphatproduktion in England. Das Silur von Nordwales enthält phosphoritführende Schichten, das sogenannte Welshphosphat. Ausgedehntere Vorkommen liegen in der Kreideformation (Surrey, Sussex, Kent, Cambridgeshire, Bedfordshire) im unteren (Sandy, Bedfordshire) und oberen (Ely, Cambridgeshire) Grünsand. Im Tertiär liegen Phosphatschichten in Suffolk, Essex, Norfolk. Die englische Produktion stieg bis 1876 auf etwa 260000 t, sank aber dann herab und ist jetzt ohne Bedeutung. Ebenso verhält es sich mit der Produktion in Spanien. Hier finden sich bei Caceres (Estremadura) Phosphoritlagerstätten auf Ausweitungen im devonischen Kalk und an der Grenze gegen den unterlagernden Schiefer, in dem auch zum Teil Gänge auftreten. Noch

wichtiger sind die Phosphorit-(Apatit-) Gänge in kambrischen Schiefern von Logrosan. Bei Zarza und Ceclavin finden sich Quarz-Apatit-Gänge im Granit. Die spanische Produktion betrug zeitweise bis 200000 t, ist aber jetzt gesunken (1908: 4483 t). Von Bedeutung sind zurzeit für die Weltproduktion in Europa nur die Lagerstätten von Belgien und Frankreich, die besonders der Kreideformation angehören. Es sind zum Teil Schichten einer Phosphatkreide (Kreide von Ciply), bestehend aus kohlensaurem Kalk (Organismenresten) und Phosphatkörnchen (18 bis 26% P_2O_5), oder (durch natürliche Anreicherung entstandene) besondere Phosphatlager. Die belgischen Lager der Hesbaye gehören der oberen Kreide an. Aehnliche Vorkommen in Nordfrankreich liegen in den Departements Nord, Pas de Calais, Somme, Oise, Aisne. Auch die älteren Glieder der Kreideformation führen Phosphatlager, die Grünsande der unteren Kreide in den Departements Ardennes, Meuse, Marne, im Gault auch die Phosphate der Departements Vaucluse, Drôme (Gard, Ardèche). Der Lias ist phosphatführend in den Departements Yonne, Côte d'Or, Haute-Saône, Cher, Indre. Die sogenannten Phosphate von Quercy liegen auf Schläuchen, Trichtern, Spalten und Gängen in den oolithischen Kalken des Bathoniens und Oxfordiens. Die Produktion Belgiens betrug 1908 198030 t, die Frankreichs 485607 t.

Die größten Mengen Phosphat liefern zurzeit die Vereinigten Staaten. Vielleicht das bei weitem bedeutendste Vorkommen sind die (obercarbonischen) Phosphatschichten des Distrikts von Idaho, Wyoming, Utah. Nicht so ergiebig sind die (untersilurischen) Phosphate von Arkansas. Im mittleren Tennessy finden sich beträchtliche Phosphatmengen (1907: 626683 t, 1908: 403181 t, 1909: 388380 t) in schwarzen devonischen Schiefern, phosphathaltigen Sandsteinen und Grünsanden mit Phosphoritknollen, auch Anreicherungen im darunterliegenden silurischen Kalk. Wichtig sind auch die jungen (postpliocänen) Ablagerungen in Südcarolina, sandige, tonige und mergelige Phosphatschichten, die dem eocänen Untergrunde auflagern und neben eocänen umgelagerten Organismenresten die Knochen zahlreicher Landtiere beherbergen und daneben reichlich Phosphoritknollen, bald klein, bald über tonnenschwer. Die Produktion betrug 1907: 265657 t, 1908: 290000 t, 1909: 206000 t. Der bisher wichtigste nordamerikanische Phosphatdistrikt ist Florida. Man unterscheidet ältere Phosphate, die an fossilreiche Kalke des Eocän und unteren Miocän gebunden sind, und zwar Hard-rock-Phosphat, ein hartes, homogenes, lichtgraues Gestein mit kleinen Hohlräumen (mit ca. 80° $Ca_3P_2O_8$), und durch dessen Verwitterung entstandenes weiches, sandiges und toniges Soft-Phosphat (mit ca. 20% P_2O_5). Jüngeren Alters sind die aus Fossilresten, Quarzkörnern und Phosphoritgeröllen, in erdiger Masse eingebettet, bestehenden Land-Pebble-Phosphate. Die River-Pebble-Phosphate endlich stellen Umlagerungen und Ablagerungen der Küste oder der Flußtäler dar. Die Produktion Floridas betrug 1907: 1346974 t, 1908: 1673651 t, 1909: 1582784 t. Die Gesamtproduktion der Vereinigten Staaten betrug 1907: 2265000 t, 1908: 2386000 t, 1909: 2330000 t, 1910: 2655000 t. Auf zahlreichen Inseln Westindiens sind durch die Einwirkung des überlagernden Guanos in den Korallenkalken Phosphatlager entstanden. Das bekannteste dieser Vorkommen ist das der Insel Sombrero, das sogenannte Sombrerophosphat.

Einen erheblichen Anteil an der Weltproduktion nehmen die Phosphatvorkommen von Algier und Tunis (besonders in den Departements Constantine und Tunis). Die wichtigsten Lager liegen im untersten Eocän (Suessonien) direkt über der obersten Kreide. Es sind schichtige Lagerstätten, bezüglich ihrer Entstehung analog den Vorkommen in Belgien und Nordfrankreich. Die reichsten Vorkommen liegen bei Tebessa und Gafsa. Produktion 1909: Algier 351491 t, Tunis 1280300 t.

Reiche Phosphatmengen liefern auch die isoliert liegenden kleinen Inseln der Südsee. Der Gesamtvorrat auf den zurzeit reichsten Vorkommen wird auf 40 bis 50 Millionen Tonnen geschätzt. Die Phosphate sind von ähnlicher Entstehung wie in Westindien. Zu den deutschen Kolonien gehören die Inseln Angaur (im Süden der Palaugruppe), Feis (östlich von Jap in den Westkarolinen) und Nauru (Marschallgruppe). Die letztgenannte Insel und die englische Insel Ocean Island (Gilbertgruppe) sind zurzeit die reichsten Vorkommen die Produktion von beiden betrug 1908: 296400 t, 1909: 202000 t. Die vorhandene Gesamtmenge wird auf etwa 50 Millionen Tonnen geschätzt. Auf Christmas Eiland, südlich von Java, finden sich produktive Lager eines harten Phosphates auf dolomitisiertem Miocänkalk. Produktion 1907: 290000 t, 1908: 103000 t, 1909: 105000 t.

Reich an Phosphoritvorkommen ist auch Rußland, ohne bisher für die Weltproduktion eine wesentliche Rolle zu spielen. Sie gehören dem Silur, Jura und Tertiär, hauptsächlich der Kreide an. Die im Cenoman liegenden Phosphorite von Podolien be-

finden sich vielleicht auf sekundärer Lagerstätte und stammen aus dem darunter liegenden, gleichfalls phosphoritführenden silurischen Tonschiefer. Der größte Reichtum an Phosphorit liegt in dem Kreidegebiet von Zentral-Rußland, zwischen Wolga und Dniester.

Wie es scheint, ist auch Palästina sehr reich an Phosphaten, in der Wüste Juda im Ostjordanlande (z. B. bei Es Salt), in den (zum Teil asphaltführenden) Schichten des mittleren Senon (Campanien).

Nach den oben angeführten Zahlen über die jährliche Produktionsmenge verteilt sich die Weltproduktion augenblicklich auf Vereinigte Staaten, Tunis und Algier, Frankreich und Belgien, Südseeinseln (und Christmas-Insel). Die Gesamtproduktion der übrigen Länder wird man zusammen auf etwa 100000 t veranschlagen können.

ıl) Guanovorkommen. Das Hauptvorkommen ist der sogenannte Peruguano auf den Inseln an der Westküste von Peru und Chile, zwischen dem 2. und 21. Breitengrade von der Payta-Bai bis zur Mündung des Rio Loa. Im Süden findet sich Guano auf den Pingouinsinseln, in Patagonien und auf den Falklandsinseln. An der brasilianischen Küste finden sich eisenoxyd- und tonerdehaltige Phosphate auf der Rata-Insel, ebensolche auch auf Grand Connétable (östlich von Cayenne). Auf Raza-Island an der mittelamerikanischen Westküste (17° nördlicher Breite) findet sich das sogenannte mexikanische Phosphat. Reichliche Guanophosphate finden sich auch auf Porto-Rico. Ein Fledermausguano findet sich in den Höhlen von Texas. In Südafrika findet sich Guano auf Birds-Island (35° südlicher Breite), auf der Insel Shay in der Nähe des Kaps, auf einigen Inseln in der Saldanha-Bai, Nordnordwest von Kapstadt und auf der englischen Insel Ischaboe an der Küste von Deutsch-Südwestafrika.

Daß auch in höheren Breiten die Bildung größerer Guanomassen möglich ist, beweist der Vogelguano (Alken, Möven usw.) der Bennetinsel im nördlichen Eismeer.

ım) Entstehung. Ueber die Entstehung der Phosphate können hier nur einige kurze Bemerkungen folgen. Wo es sich um direkte Apatitlagerstätten handelt, die besonders an eruptive Gesteine geknüpft sind, ist die anorganische Bildung offenbar und als Gemengteil der Urgesteine ist der Apatit der Urquell der Phosphorsäure. Auch durch die sekundäre Auflösung des Apatits der Gesteine können sich auf anorganischem Wege gewisse Anreicherungen von Kalkphosphat bilden (Osteolith usw.). Bei weitem die meisten Phosphatlagerstätten sind aber durch den Kreislauf des Phosphors auf dem Wege durch die Organismen, insbesondere durch den Tierkörper, entstanden. Der Gehalt an Phosphorsäure im Tierkörper ist genügend hoch (neben phosphorsaurem Kalk ist auch Chlor und Fluor vorhanden), um in den Sedimenten, die reich sind an Fossilien, die Konzentration des phosphorsauren Kalkes in einzelnen Phosphoritkonkretionen zu verstehen. Die Knochenbreccien und der Guano sind als organische Phosphoritablagerungen direkt gegeben und auch die Phosphate der unterlagernden Kalke sind durch die chemische Umsetzung mit den aus den überlagernden organischen Phosphaten stammenden Lösungen genetisch begründet. In anderen Fällen, in denen durch metasomatische Prozesse, durch Auslaugung von Kalken, Phosphoritlager gebildet sind, hat man die Mitwirkung von thermalen phosphorsäurehaltigen Lösungen angenommen. Für die Entstehung der sedimentären Phosphatschichten ergeben sich einige auffallende Merkmale. Bei weitem die meisten fallen in die Zeit der Kreide oder des Tertiärs, die ausgezeichnet ist durch große Verschiebungen (Transgressionen) des Meeres, und in beiden Formationen sind die Phosphatschichten begleitet von Grünsanden, das sind Sande, die mehr oder weniger aus Glaukonit, einem kali-, eisen- (und tonerde-)haltigen Hydrosilikat (lokal auch zum Teil als Kalidüngemittel verwendet), bestehen. Ganz analoge Sedimente finden wir in dem rezenten Grünschlamm der heutigen Meere, der sich wesentlich nur in der Nähe der kontinentalen Landmassen findet. Auch mit diesen rezenten Glaukonitablagerungen treten Phosphatkonkretionen auf. Auch direkte Beweise für die küstennahe Ablagerung solcher sedimentären Phosphate bezw. ihre Ablagerung in flachen Meeresbecken finden wir in Gestalt von Bohrlöchern oder Austernbänken und dergleichen in dem Untergrunde der Phosphatlager, z. B. in den tertiären Phosphaten von Algier und Tunis und in der französisch-belgischen Kreide. Auch hier sind die Quelle der Phosphorsäure zweifellos (wie auch die vorhandenen organischen Ueberreste beweisen) die abgestorbenen zahlreichen Organismen. Durch Zertrümmerung und Aufbereitung älterer Lagerstätten können auf mechanischem Wege Anreicherungen und jüngere Lager entstehen und durch eine chemische Auflösung und den Wiederabsatz des phosphorsauren Kalkes kann sich jüngeres Phosphat in den Lagerstätten selbst oder in den darunter oder darüberliegenden Schichten bilden.

1n) Verwendung. Für den allgemeinen Verbrauch als Düngemittel werden die Phosphorite heute von der chemischen Industrie aufgeschlossen und kommen als Superphosphat in den Handel. Das Aufschließen hat den Zweck, das unlösliche Tricalciumphosphat in lösliches primäres Phosphat überzuführen nach der Gleichung

$$Ca_3P_2O_8 + 2H_2SO_4 = CaH_4P_2O_8 + 2CaSO_4.$$

Durch den Wassergehalt der Schwefelsäure bildet sich das Kalksulfat als Gips. In Wirklichkeit ist niemals die ganze Menge Tricalciumphosphat aufgeschlossen, auch entsteht dieses bei der Verwendung als Düngemittel in dem kalkhaltigen Boden aufs neue aber in einer der Ausnützung viel günstigeren feinen Verteilung und als $Ca_3P_2O_8.H_2O$ bezw. $Ca_4P_2O_9.4H_2O$ oder in kolloidaler Form als Hydrogel von Tricalcium- und Tetracalciumphosphat.

Die Einfuhr von Phosphaten nach Deutschland betrug in Tonnen:

Aus	1909	1910
Vereinigte Staaten	335 475	298 359
Algier	128 362	146 708
Tunis	27 739	19 261
Belgien	79 995	103 385
Frankreich	13 996	22 280
Südsee	71 776	119 832

2. Der Chilesalpeter. 2a) Eigenschaften und Zusammensetzung. Der Natronsalpeter, $NaNO_3$ (entsprechend 36,47 Natron und 63,53 Salpetersäure), ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz, kristallisiert in hexagonal-rhomboedrischen Kristallen, die in den Winkeln sowohl wie in ihrem physikalischen Verhalten (Spalt- und Gleitflächen, starke Doppelbrechung usw.) sich ganz isomorph zu Kalkspat verhalten. Natürliche Kristalle (Rhomboeder) sind selten, meist sind die Massen dicht und mit anderen Salzen usw. verunreinigt (siehe unten).

2b) Vorkommen. Das Vorkommen liegt in dem südlichen Teile des regenlosen Gebietes der südamerikanischen Westküste, in Chile. Die ganze regenlose Zone geht etwa vom 4. Grad südlicher Breite (bei Payta) bis zum 26. Grad, während sich die Salpeterregion etwa vom 19. Grad an nach Süden erstreckt. Es ist dies die Küstenzone, in der an der Küste der Höhenzug der Küstenkordillere aufsteigt, der von der Kette der eigentlichen hohen Kordillere der Anden durch die flache oder wellige Hochebene der Pampa getrennt ist. In diesem auch an anderen Salzablagerungen reichen Gebiet der Pampa finden sich die Salpeterlager, und zwar am Ostrande der Küstenkordillere. Der nördliche Teil, etwa bis zum Rio Loa, heißt Pampa de Tamarugal, der südliche die Hochebene (Wüste) von Atacama. Der Aufbau der Lagerstätten ist im allgemeinen folgender: Auf einer salzarmen erdigen oder tonigen Schicht (die den Gesteinen der Kordillere auflagert) von 1 bis 30, stellenweise bis 100 m Mächtigkeit, die Coba, folgt ein 3/4 bis 1½ m mächtiges Konglomerat von Gesteinstrümmern, verkittet durch ein lettiges oder aus NaCl, Gips und Sulfaten bestehendes Bindemittel, der Congelo. Darauf liegt (manchmal durch eine dünne Tonschicht getrennt) die salpeterführende Schicht, der Caliche, seinem allgemeinen Charakter nach ebenfalls ein von Salpeter und anderen Salzen verkittetes Trümmergestein, in dem sich lokal der Salpeter zu abbauwürdigen Lagern anreichert. Auf dem Caliche liegt die Costra, ebenfalls ein durch Ton und Salze verkittetes Trümmergestein mit schwächerem, nur teilweise noch abbauwürdigem Salpetergehalt. Zu oberst liegt die Chuca, eine lockere Masse, die aus Verwitterungsresten der verschiedenen Eruptivgesteine besteht und gleichfalls zum Teil Salze enthält. Die durchschnittliche Mächtigkeit des Caliches beträgt etwa 30 bis 100 cm, sie übersteigt fast nie 150 cm. Die äußere Beschaffenheit, Farbe und Zusammensetzung des salpeterreichen Caliche ist sehr wechselnd. Der Salpetergehalt beträgt im Durchschnitt 25 bis 35%, geht aber auch bis auf 60, in seltenen Fällen bis auf 95%. Unter den Begleitsalzen des Salpeters ist das Chlornatrium das verbreitetste und kann ihn an Menge sogar zum Teil um das Doppelte übertreffen. Daneben finden sich: Kalisalpeter, zum Teil auch Kalk- und Magnesiumnitrat, Natriumsulfat [Thenardit (Na_2SO_4) und Glaubersalz ($Na_2SO_4.10H_2O$)], Sylvin, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Calciumsulfat (wasserfrei und als Gips), Glauberit ($Na_2SO_4.CaSO_4$), Blödit ($Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$), Bittersalz ($MgSO_4.7H_2O$). Ueber die Menge des Natroncarbonats gehen die Meinungen auseinander. Ferner seien noch erwähnt: Darapskit ($NaNO_3.Na_2SO_4.H_2O$), Nitroglauberit ($6NaNO_3.2Na_2SO_4.3H_2O$), Boronatrocalcit ($NaCaB_5O_9.6H_2O$; sogenannte Tiza), Natriumjodat, Lautarit (CaJ_2O_6), Dietzeit ($8CaCrO_4.7CaJ_2O_6$) (Natriumbromat ist sehr selten), Tarapacait, K_2CrO_4, Tamarugit ($Na_2SO_4.Al_2S_3O_{12}.12H_2O$), Keramohalit ($Al_2S_3O_{12}.18H_2O$), Pickeringit ($MgSO_4.Al_2S_3O_{12}.22H_2O$).

2c) Entstehung. Ueber die Entstehung des Chilesalpeters sind eine größere Zahl von Hypothesen gemacht worden, ohne daß es gelungen wäre, allen Tatsachen gerecht zu werden. Es sei deshalb in den Einzelheiten auf die zitierte Literatur ver-

wiesen und nur bemerkt, daß die meisten Theorien die Herkunft des Stickstoffs von organischen Quellen ableiten. Man hat teils an Tange, teils an andere Organismen gedacht, in den meisten Fällen (wohl auch dem nächstliegenden) an die Mitwirkung des Guanos, der gleichfalls an dieses regenlose Gebiet gebunden ist und sich auch zusammen mit dem Caliche findet. Da die Salze der Pampa nicht der Zusammensetzung eines eingetrockneten Meeresbeckens entsprechen (Bor usw.), so nimmt Ochsenius an, daß es sich um die aus den eindunstenden Becken der höheren Kordillere abgeflossenen Mutterlaugen handelt, und den geringen Phosphorgehalt sucht er dadurch zu erklären, daß es sich nicht um primären Guano, sondern um den von der Küste hereingewehten Staub eines spezifisch leichteren Stickstoffguanos handelt, während die schwereren Kalkphosphate nicht heraufgeweht wurden. Neuerdings hat man auch die in der Pampa tatsächlich beobachteten häufigen elektrischen Spannungen zur Erklärung der Salpetersäureentstehung auf anorganischem Wege herangezogen.

2d) Gewinnung. Nachdem durch Bohrungen der bauwürdige Bezirk abgesteckt ist, wird der Caliche nach erfolgter Sprengung und Abräumen der Costra im Tagebau gewonnen und auf Maultierkarren oder Feldbahnen nach dem Vorratsraum gefahren. Dann wird er in Steinbrechern auf etwa Faustgröße zerkleinert und kommt in die schmiedeeisernen Auslaugungsgefäße, deren Wasser durch Dampfschlangen erhitzt wird (die Löslichkeit steigt mit der Temperatur sehr zugunsten des Salpeters — bei 120° kommen 220 Teile Salpeter auf 15 Teile NaCl). Die Lauge zirkuliert durch verschiedene Kästen bis zur gewünschten Konzentration, kommt dann in Klärgefäße und darauf in die schmiedeeisernen Kristallisierkästen. Der ausgeschiedene Salpeter (mit etwa 95% Reingehalt) wird nach Ablassen der Lauge auf den Trockenplatz gebracht und dort nach dem Trocknen in Jutesäcke zu 130 bis 140 kg Gewicht verpackt und zur Abfuhr nach dem Hafen auf die Eisenbahn verladen. Aus der Salpetermutterlauge wird als wertvolles Nebenprodukt das Jod gewonnen. Der (durch saures schwefligsaures Natron) ausgefällte Jodschlamm wird in kleinen Beuteln filtriert und aus den ausgepreßten „Jodkäsen“ das reine Jod durch Sublimation gewonnen.

2e) Produktion. Es betrug in spanischen Zentnern = 46 kg:

siehe 1. Tabelle auf nebenstehender Spalte.

Nach deutschen Angaben betrug die Einfuhr (und Wiederausfuhr) nach Deutschland in Tonnen:

siehe 2. Tabelle auf nebenstehender Spalte.

	1901/10	1910/11
Erzeugung	51 756 951	53 087 689
Ausfuhr	50 622 972	51 242 938
nach		
Deutschland	17 321 990	16 587 000
Frankreich	7 047 430	7 350 300
Belgien	6 280 840	6 510 825
Holland	2 982 870	3 154 050
England	2 748 270	2 874 600
Italien	1 013 840	1 262 700
Ver. Staaten	2 876 783	2 344 978
Japan	259 050	529 230

	1909	1910
Einfuhr	665 450	794 945
Ausfuhr	28 019	27 024

2f) Verwendung. Die Hauptmenge des Chilesalpeters wird als Düngemittel verbraucht, ein weiterer Teil (etwa $^1/_{25}$ der vorigen Menge) dient zur Fabrikation von Kalisalpeter und der Rest zur Herstellung von Salpetersäure.

Literatur. *Phosphate:* ***P. Vageler**, Die mineralischen Nährstoffe der Pflanze. Leipzig 1908. — **A. Osann**, Beiträge zur chemischen Petrographie II. Stuttgart 1905. — **F. Raspe**, Heilquellenanalysen berechnet auf 10000 Teile. Dresden 1885. — **H. Gruner**, Grundriß der Gesteins- und Bodenkunde. Berlin 1896. — **Stelzner-Bergeat**, Die Erzlagerstätten. Leipzig 1904 bis 1906. — **O. Stutzer**, Die wichtigsten Lagerstätten der „Nichterze“ I. Teil. Berlin 1911. — Paläontographica* 51, *1904, 128, 8. — Abh. d. schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1861, II; 1862, II. — **P. Krusch**, Zeitschr. f. prakt. Geol.* 19, *1911, 397 bis 406. — **M. Boussingault**, C. r.* 51, *186, 844 bis 855. — **H. Basset**, Zeitschr. f. anorgan. Chemie* 59, *1908, 55. — Salpeter: **C. Ochsenius**, Die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugensalzen. Stuttgart 1887. — **Semper** und **Michels**, Die Salperterindustrie Chiles. Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuß. Staate* 52, *1904, 359 bis 482.*

A. Schwantke.

Durchgreifende Lagerung

nennt man diejenige Lagerung, bei der ein Gestein ein anderes unter einem Winkel gegen dessen Schichtung durchsetzt (vgl. den Artikel „Lagerungsform der Gesteine“).

Dutrochet

Henri Joaquim.

Er wurde am 14. November 1776 zu Néon in Poitou als Sproß einer während der Revolution verarmten adligen Familie des Indredepartements geboren. Er studierte, um sich seinen Lebensunterhalt zu sichern, Medizin und promovierte 1806 in Paris. 1808 und 1809 nahm er an dem

Feldzug in Spanien als Militärarzt teil. Sobald es ihm möglich wurde, gab er die Praxis auf, um in gänzlicher Zurückgezogenheit physiologischen Studien zu leben, und zwar zunächst während einer Reihe von Jahren in der Touraine. 1819 wurde er korrespondierendes, 1831 ordentliches Mitglied der Akademie. Seither pflegte er regelmäßig die Wintermonate in Paris zuzubringen. 1845 zog er sich durch einen Stoß vor den Kopf ein langwieriges Kopfleiden zu, an welchem er 1847 starb.

Er war bemüht, im Gegensatz zur alten vitalistischen Schule, die Hauptlebenserscheinungen der Tiere und Pflanzen auf mechanische Prinzipien zurückzuführen. Von besonderer Bedeutung sind die von ihm entdeckten und zuerst studierten diosmotischen Erscheinungen geworden, welche er zur Erklärung der Saftbewegung in den Pflanzen und anderer Lebenserscheinungen anzuwenden versuchte. Sehr wichtig waren auch seine Untersuchungen über die Pflanzenatmung, von der er sowohl die chemische Seite als auch die Art des Ein- und Austritts der Gase durch die Luftwege usw. studierte. Dann bemühte er sich u. a. in die Mechanik der Bewegungen der Blätter von Mimosa pudica einzudringen, indem er wechselseitige Ausdehnungen der gegenüberliegenden Seiten des Parenchyms der Blattpolster beobachtete. Sind auch fundamentale Irrtümer in allen diesen Arbeiten enthalten, so ist doch namentlich deren anregende Wirkung auf die spätere Forschung sehr hoch zu veranschlagen. Zu nennen sind „Recherches anatomiques et physiologiques sur la structure intime des animaux et des végétaux et sur leur motilité“ (Paris 1824, 233 S.); „L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé dans la nature et dans son mode d'action chez les végétaux et chez les animaux“ (ebenda 1826, 226 S.); „Nouvelles recherches sur l'endosmose et l'exosmose suivies de l'application expérimentale de ces actions physiques“ etc. (Paris 1828, 106 S.); „Mémoires pour servir à l'histoire anatomique et physiologique des végétaux et des animaux“ (Paris 1837, 2 Bde.);.

Literatur. *Sachs, Geschichte der Botanik. München 1875, S. 550 bis 555. — Anonymus, Allgemeine Zeitung 1847, S. 780.*

W. Ruhland.

Dynamomaschinen.

1. Elektromagnetische Grundlagen. 2. Gleichstrommaschinen. a) Mit Kollektor. b) Unipolarmaschinen. 3. Wechselstrommaschinen. a) Synchronmaschinen. b) Asynchronmaschinen. c) Einphasen-Kollektormaschinen. d) Drehstrom-Kollektormaschinen. 4. Umformer und Kaskadenmaschinen. 5. Energieverluste.

1. Elektromagnetische Grundlagen. Wird ein elektrischer Leitungskreis von einem zeitlich veränderlichen magnetischen Felde durchsetzt, so entstehen in ihm elektrische Spannungen, die, falls die Leitung geschlossen ist, das Fließen eines elektrischen Stromes bewirken. Die treibende Umlaufspannung E längs der ganzen Leitung nennt man elektromotorische Kraft; sie ist nach dem Faradayschen Induktionsgesetz (vgl. den Artikel „Magnetfeldwirkungen“): numerisch gleich der zeitlichen Abnahme der vom Stromkreis umschlungenen magnetischen Kraftlinienzahl Φ:

$$E = -\frac{d\Phi}{dt} \ (\times 10^{-8} \text{ in Volt}) \qquad (1)$$

Wird die Veränderung dieser Kraftlinienzahl nach Fig. 1 lediglich durch Bewegung

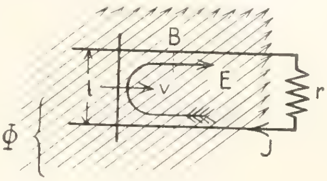


Fig. 1.

eines Leiterteiles von der Länge l mit der Geschwindigkeit v senkrecht zu den Kraftlinien in einem Magnetfelde von der unveränderlichen Kraftliniendichte B verursacht, so ist

$$E = Blv \ (\times 10^{-8} \text{ in Volt}) \qquad (2)$$

denn dies ist die aus dem Stromkreise austretende, und daher in der Zeiteinheit durchschnittene Kraftlinienmenge. Eine solche Bewegung des Leiterteiles kann durch Schleifkontakte ermöglicht werden.

Das Produkt aus gesamter Spannung und Stromstärke J ist die im Kreise erzeugte elektrische Leistung E.J; sie wird von den mechanischen Kräften K geliefert, die am bewegten Leiter angreifen, und die Energie Kv an ihn abgeben. Daher wirkt auf jeden stromdurchflossenen Leiterteil, der senkrecht zu den Magnetkraftlinien steht, nach Gl. (2) die mechanische Kraft

$$K = BlJ \left(\times \frac{10^{-6}}{9{,}81} \text{ in kg}\right). \qquad (3)$$

Dieses Biot-Savartsche Gesetz sagt aus, daß das Produkt von Strom und Magnetfeld an jeder Stelle des Raumes maßgebend für die mechanischen Kräfte auf den Leiter ist, einerlei ob dieser sich bewegt oder ruht. Der Strom selbst ist nach dem Ohmschen Gesetze proportional der gesamten treibenden elektromotorischen Kraft und verkehrt proportional dem Widerstande r aller Leitungen des Kreises:

$$J = \frac{E}{r} \ (\text{in Ampere}) \qquad (4)$$

Um möglichst starke Magnetfelder zu erhalten, läßt man die Kraftlinien auf dem größten Teile ihres Weges in Eisen verlaufen; nach Figur 2 durchströmen sie ein U-förmiges Eisengestell, den Feld-

magneten, und schließen sich unter Ueberbrückung eines kleinen Luftspaltes durch eine zylindrische Eisentrommel, den Anker,

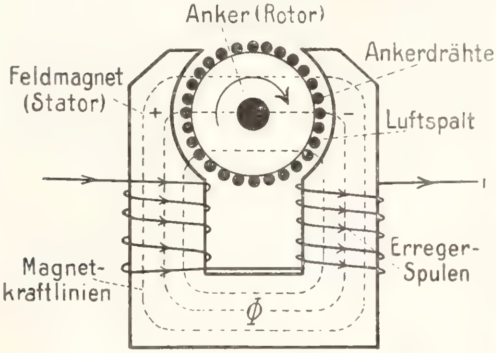


Fig. 2.

der sich mit etwas Spielraum in der Ausbohrung des Feldmagneten drehen kann. Der magnetische Kraftlinienfluß Φ wird durch den elektrischen Strom i in den Windungen der Erregerspulen hervorgerufen; bei kleiner Kraftliniendichte ist der Kraftlinienfluß dem Erregerstrom proportional, bei größerer Sättigung der einzelnen Eisenteile wächst er langsamer als der Strom. Figur 3 zeigt graphisch die Abhängigkeit des gesamten Kraftflusses vom Erregerstrom, die sich analytisch nicht einfach ausdrücken läßt. Das Knie dieser Kurve, der magnetischen Charakteristik, läßt sich durch geeignete Wahl der Eisenabmessungen und der Weite des Luftspaltes beliebig verlegen. Je größer der Luftspalt ist und je größere magnetische Sättigung in den Eisenteilen herrscht, um so größer muß das Produkt aus Strom und Windungszahl für die Erregung sein. Für jede Maschine ist der Kraftlinienfluß eine eindeutige Funktion der erregenden Amperewindungen, die berechnet oder gemessen werden kann (vgl. den Artikel „Magnetische Influenz“).

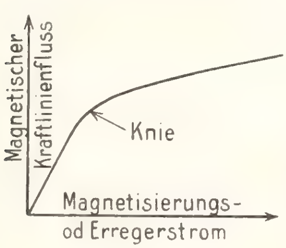


Fig. 3.

In den dynamoelektrischen Maschinen, kurz Dynamomaschinen oder Dynamos genannt, wird unter Benutzung der eben beschriebenen Gesetze elektrische Energie entweder aus mechanischer Drehungsenergie gewonnen (Generatoren), oder in diese umgewandelt (Motoren). Figur 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau aller Dynamos. Die Oberfläche des rotierenden Ankers ist mit Drähten belegt, die das Magnetfeld im Luftspalte durchschneiden, und unter sich zu Ankerspulen verbunden sind. In ihnen werden einerseits nach Gl. (2) elektromotorische Kräfte induziert, die elektrische Leistung entwickeln, andererseits unterliegen sie nach Gl. (3) mechanischen Kräften, die die Uebertragung der mechanischen Arbeit vermitteln.

Um die wirksamen Ankerdrähte sicher zu befestigen, legt man sie heute nicht mehr wie früher auf den glatten Ankerumfang, sondern man bettet sie in Nuten ein, die nachträglich mit Keilen verschlossen werden und sich axial an der Oberfläche des Ankers

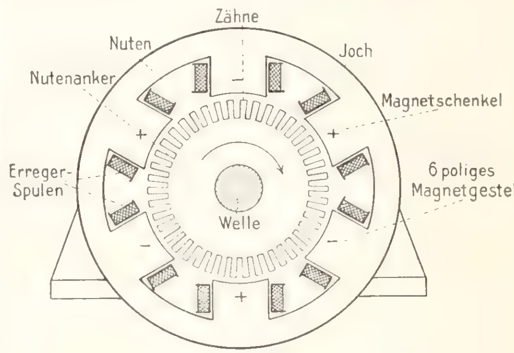


Fig. 4.

entlang ziehen. Figur 4 zeigt den Querschnitt eines solchen Nutenankers; er besteht aus einzelnen auf Stanzmaschinen hergestellten Blechscheiben, die auf die Welle aufgereiht und zu einem festen zylindrischen Paket zusammengepreßt sind. Die magnetischen Kraftlinien können in allen Blechen ohne Unterbrechung verlaufen. Bei größeren Dynamomaschinen pflegt man mehr als zwei Magnetpole auf den Ankerumfang zu verteilen, um geringeren Kraftfluß und kleinere Eisenabmessungen pro Pol zu erhalten. In Figur 4 ist ein 6poliges Magnetgestell gezeichnet, bei dem jeder Pol nur auf die Ankerleiter eines Sextanten induzierend wirkt. Die Magnetschenkel werden durch ein äußeres Joch magnetisch verbunden und mechanisch zusammengehalten.

Um die Entstehung der elektromotorischen Kraft in den Dynamoankern zu verfolgen, betrachten wir in Figur 5 eine einzige Ankerspule, die von zwei gegenüberliegenden Drähten und ihren Stirnverbindungen gebildet wird. Die Enden dieser Windung sind an zwei mitrotierende kreisförmige Schleifringe angeschlossen, auf denen federnde Bürsten schleifen, die den leitenden Kontakt mit dem äußeren ruhenden Stromkreis herstellen. Bei der Drehung der

Windung schneiden die wirksamen Leiter durch das magnetische Feld, wodurch elektrische Spannungen in ihnen induziert werden, die der Kraftlinienschnittzahl pro Sekunde proportional sind. In der vertikalen Lage der Figur 5 ist die Spannung daher Null,

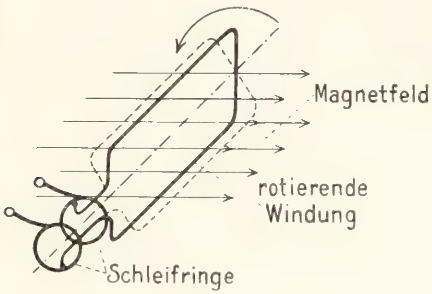


Fig. 5.

in der punktiert gezeichneten wächst sie an, und erreicht bei horizontaler Lage ein Maximum, um dann wieder geringer zu werden. Nach 180⁰ Drehung wechselt die Spannung ihre Richtung, weil der Kraftlinienschnitt jetzt umgekehrt erfolgt wie vorher. Eine derartige Anordnung einer Spule mit Schleifringen erzeugt also bei schneller Rotation im Magnetfelde pulsierende Spannungen und Ströme von einem zeitlichen Verlaufe

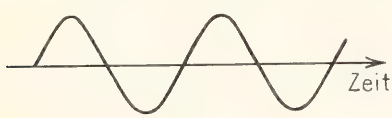


Fig. 6.

nach der Kurve der Figur 6. Sie ist das Urbild der Wechselstrommaschinen.

Wünscht man im äußeren Kreise Strom von gleichbleibender Richtung zu erhalten, so muß man seine Anschlußleitungen an die Windung nach jeder halben Umdrehung um-

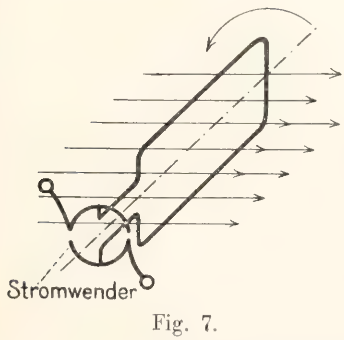


Fig. 7.

schalten. Das geschieht auf einfachste Weise durch Verwendung zweier halbkreisförmiger Schleifsektoren wie in Figur 7, die die Umschaltung automatisch bewirken, so daß ein Verlauf der Spannung nach Figur 8 erzielt wird. Die Anordnung stellt das Urbild der Gleichstrommaschine dar.



Fig. 8.

2. Gleichstrommaschinen. 2a) Mit Kollektor. Eine rotierende Schleife mit einfachem Stromwender nach Figur 7 liefert zwar Spannungen und Ströme von gleichbleibender Richtung in den äußeren Stromkreis, ihre Stärke schwankt aber zwischen Null und einem Maximum, entsprechend der veränderlichen Lage der induzierten Windung während der Drehung. Einen gleichmäßigeren Verlauf der Spannung, nach der gestrichelten Kurve der Figur 8, erhält man durch Anwendung zweier unter sich um 90⁰ versetzter rotierender Windungen auf dem Anker, deren Enden an je einen Quadranten des vierfach geteilten Stromwenders angeschlossen sind. Solche Anker mit offener Wicklung, die immer nur den Höchstwert der Spannung jeder Spule auf die Leitung schalten, hat man früher ausgeführt; sie neigen zu starker Funkenbildung am Stromwender, weil dort die einzelnen Spulenströme andauernd unterbrochen werden.

Bessere Wirkungen erzielt man mit den jetzt durchweg üblichen geschlossenen Ankerwickelungen, bei denen alle Ankerspulen stets unter sich in Reihenschaltung verbunden bleiben, und nur die Lage der Stromabnahmestellen im Kreise verschoben wird. In Figur 9 ist ein Ring-

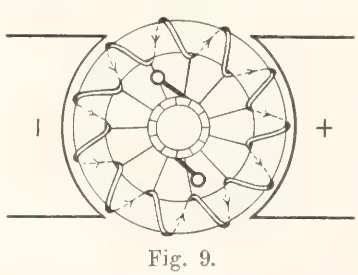


Fig. 9.

anker dargestellt, bei dem sämtliche wirksamen Leiter des Ankerumfanges in Spiralwickelung hintereinander geschaltet sind. Alle unter einem Pol befindlichen Leiter erhalten bei der Drehung gleichgerichtete Spannung induziert, die sich für die Stromabnahmebürsten summiert. Da eine große Zahl von Ankerspulen in jedem Stromkreise liegt, und

immer nur eine beim Vorbeistreichen ihres Stromwendersegmentes unter der Bürste auf den anderen Stromkreis umgeschaltet wird, so ist die an den Bürsten auftretende Spannung sehr nahezu konstant; es werden ferner alle Ankerspulen zur nutzbaren Spannungserzeugung herangezogen, wodurch eine gute Ausnutzung bedingt ist.

Es ist nicht erforderlich, die Verbindung der wirksamen Drähte durch die Spiralanordnung der Ringwickelung zu bewerkstelligen. Man kann auch, wie es in Figur 10

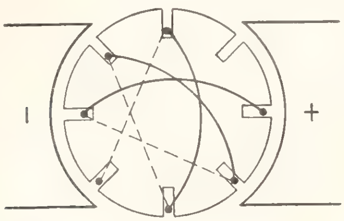


Fig. 10.

für einen Trommelanker dargestellt ist, solche Drähte direkt zu einer Windung verbinden, die am Anker diametral gegenüberliegen und daher wegen ihrer Lage unter verschiedenen Magnetpolen entgegengesetzte Spannung induziert erhalten. Während Figur 10 nur den Anfang dieser knäuelartigen Wickelung, von der Vorderseite des Ankers aus gesehen, zeigt, ist in Figur 11

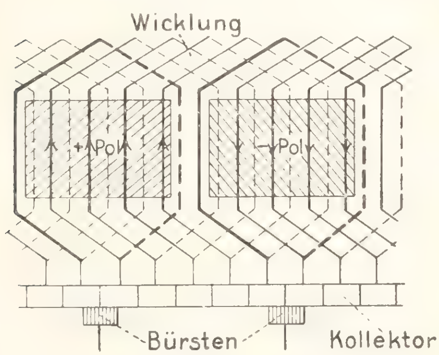


Fig. 11.

der vollständige Wickelungsverlauf für ein Polpaar dargestellt, wenn man sich den Ankerumfang geradlinig abgewickelt denkt und darauf sieht. Im ganzen Wickelungszuge zwischen zwei Schleifbürsten addieren sich die Spannungen aller Stäbe. Ankerwickelungen für mehr als 2polige Maschinen erhält man durch einfache seitliche Fortsetzung dieser Windungsführung, wobei dann alle gleichpoligen Bürsten parallel geschaltet werden. Man kann die Ankerstäbe bei mehrpoligen Maschinen auch so verbinden, daß alle Stromzweige in Serie geschaltet erscheinen, wodurch sich höhere Spannungen ergeben. Schließlich kann man auch ohne große Komplikation gemischte Serien-Parallelschaltung anwenden.

Durch die große geometrische Regelmäßigkeit der Wickelungsart nach Fig. 11 ist eine besonders einfache Herstellung verbürgt; sie wird daher heute fast ausschließlich angewandt. Man ordnet stets mehrere Drähte in jeder Nute des Ankers an und legt, so wie es für eine Windung in Figur 12 gezeigt ist, die

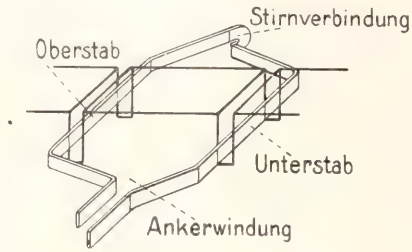


Fig. 12.

soeben gestrichelt dargestellten Drähte als Unterschicht auf den Grund der Nuten, die anderen als Oberschicht über diese in die obere Nutenhälfte. Anstatt einer einzelnen Drahtwindung kann man zur Erzielung höherer Spannungen auch eine Spule verwenden, die mehrere Windungen enthält. Bei großen Strömen andererseits benutzt man statt des Drahtes rechteckige Ankerstäbe aus massivem Kupfer von größerem Querschnitt. Figur 13 zeigt einen Querschnitt durch die Nut eines Gleichstromankers mit 6 Stäben.

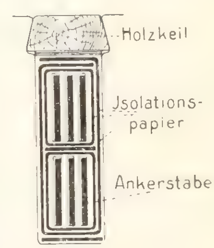


Fig. 13.

In Figur 14 ist eine vollständige Gleichstromdynamo im Längsschnitt dargestellt, in dem die Feldmagnetpole mit ihren Erregerspulen, sowie auch der Aufbau des Blechankers zu erkennen ist. Der Stromwender oder Kollektor besteht aus gezogenen Hartkupferlamellen, die unter Zwischenlage dünner Glimmerplatten durch konische Ringe zusammengepreßt sind; als Bürsten schleifen auf ihm Kohlenklötze, die in Metallhaltern radial federn können und die Stromableitung bewirken. Die Gesamtansicht einer modernen Dynamo gibt Figur 15.

Die meisten Gleichstrommaschinen erregen nach dem von Siemens angegebenen „dynamoelektrischen Prinzip“ ihr Magnetfeld selbst von ihrem Ankerstrom aus. Der Erregerstrom ist dann nach dem Ohmschen Gesetz Gl. (4) proportional der Ankerspannung,

ihr Zusammenhang wird also durch die Widerstandsgerade I des Diagrammes Figur 16 dargestellt, deren Neigung durch den Widerstand der Erregerspulen bestimmt ist. Der vom jeweiligen Erregerstrom erzeugte magnetische Fluß ist andererseits aus der Charakteristik, Figur 2 zu entnehmen. Er induziert eine Ankerspannung, deren Größe aus Gl. (2) durch Summation über alle Ankerleiter zu berechnen ist. Nennt man die minutliche Drehzahl des Ankers n und seine gesamte Drahtzahl am Umfange z, so ist die Ankerspannung zwischen den Kollektorbürsten:

$$E = \frac{n}{60} z \Phi (\times 10^{-8} \text{ in Volt}), \qquad (5)$$

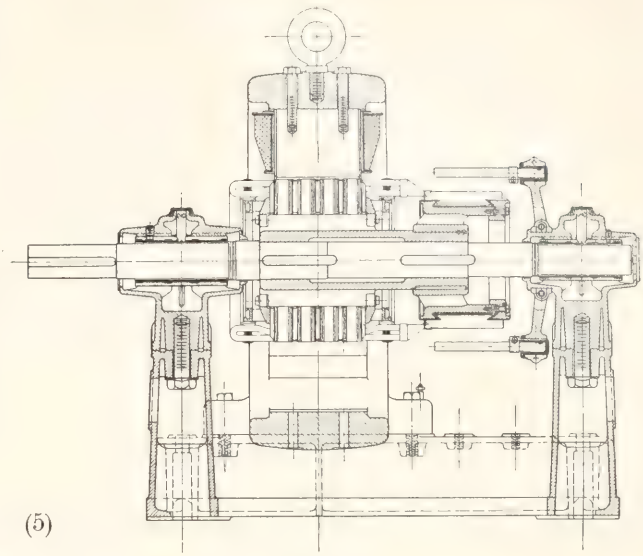


Fig. 14.



Fig. 15.

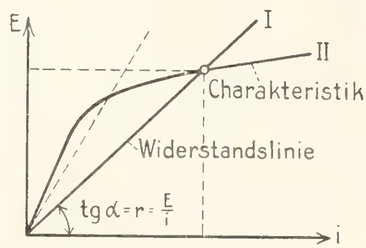


Fig. 16.

sie ist also bei konstanter Tourenzahl durch die Charakteristik bestimmt und als Kurve II in Figur 16 eingetragen. Bei kleinen Erregerströmen ist nach diesem Hopkinsonschen Diagramm ein Ueberschuß der induzierten Spannung über den Spannungsabfall im Erregerwiderstande vorhanden, die Maschine erregt sich daher stärker, bis beim Schnittpunkt der Charakteristik mit der Widerstandslinie Gleichgewicht eintritt. Durch Regulieren eines besonderen Widerstandes im Erregerstromkreis der Feldmagnete läßt sich die Neigung der Widerstandslinie ändern und daher die Stärke der Selbsterregung und die Höhe der erzeugten Spannung einstellen. Vergrößert man den Widerstand zu sehr, sodaß der Schnittpunkt an das Knie der Charakteristik rückt, so wird die Selbsterregung unstabil und die Maschine verliert ihre Spannung.

Dynamos mit ungesättigtem Eisen müssen daher fremd erregt werden; Figur 17 erläutert die Fremderregung durch eine Sammlerbatterie, wobei die Spannung durch einen veränderlichen Widerstand geregelt werden kann. In dieser oft üblichen schematischen Darstellung ist die Ankerwickelung einfach durch einen Kreis angedeutet, auf dem die Bürsten ruhen, die Erregerspulen des Feldmagneten sind durch eine Zickzacklinie dargestellt, deren Achse senkrecht zur Bürstenachse steht, wie es der Wirklichkeit nach Figur 9 entspricht. Der Anker kann äußeren Nutzstrom, z. B. an Glüh- und Bogenlampen abgeben. Mit zunehmender Belastungsstromstärke sinkt die Maschinenspannung ein wenig, weil der der Stromstärke proportionale Ohmsche Spannungsverlust im Anker von der konstanten elektromotorischen Kraft in Abzug kommt.

Selbsterregung der Dynamo kann man prinzipiell auf drei Arten bewirken. Bei den Hauptstrommaschinen oder Serienmaschinen fließt der äußere Belastungsstrom durch die Erregerspulen, nach dem Schema der Figur 18; durch einen Parallelwiderstand zur Erregung läßt sich deren Stärke bequem einstellen. Die äußere Nutzspannung K in Abhängigkeit von der Stromstärke J, die Klemmenspannung der Maschine, ist direkt durch die magnetische Charakte

ristik nach Abzug des Ohmschen Spannungsabfalles in Anker- und Erregerwickelung gegeben, was in Figur 19 dargestellt ist. Die Spannung ist also stark veränderlich,

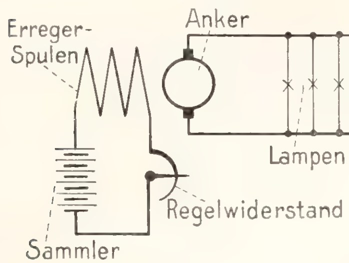


Fig. 17.

sie nimmt anfangs mit wachsender Belastung zu. Bei Nebenschlußmaschinen wird die Erregerwickelung nach Figur 20 von der Ankerspannung aus im Nebenschluß zum äußeren Stromkreise gespeist. Die Ankerspannung sinkt nach Figur 21 etwas stärker mit wachsendem Belastungsstrom ab, als sie es bei fremder Erregung tun würde, weil die Stärke der Selbsterregung wegen des geringen Spannungsverlustes des äußeren Stromes im Anker nicht ganz aufrecht erhalten bleibt. Immerhin bleibt die Spannung der Nebenschlußdynamo in einem weiten Bereiche fast konstant.

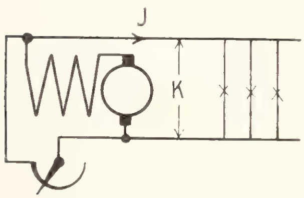


Fig. 18.

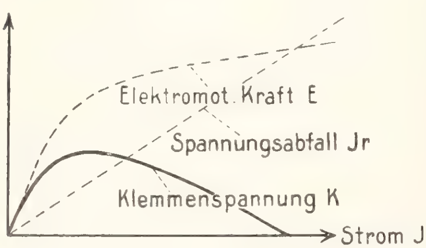


Fig. 19.

Noch geringeren Spannungsabfall erzielt man mit der Kompounddynamo, die nach Figur 22 außer der Nebenschlußerregung auch noch ein paar vom Hauptstrom durchflossene Windungen auf dem Feldmagneten besitzt. Dadurch wird das Feld mit zunehmender Belastungsstromstärke etwas verstärkt, so daß eine absolut konstante Klemmenspannung erzielt wird. Durch Ueberkompoundierung, d. h. weitere Vermehrung der Serienwindungen, kann man sogar Spannungsanstieg, durch Gegenkompoundierung, d. h. Umschaltung der Wirkungsrichtung der Serienwindungen, besonders starken Abfall der Spannung erreichen. Figur 23 zeigt diese Verhältnisse.

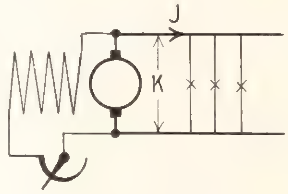


Fig. 20.

Für den praktischen Betrieb von Licht- und Kraftnetzen, die nahezu konstante Spannung erfordern, werden fast nur Nebenschluß- und Kompoundgeneratoren benutzt. Größere Maschinen läßt man oft von kleinen Nebenschlußgeneratoren fremd erregen, um zur Gesamtregulierung nur geringfügige Regelwiderstände zu benötigen. Für Beleuchtungsanlagen sind Spannungen von 110 oder 220 Volt üblich, für elektrische Bahnen 500 Volt.

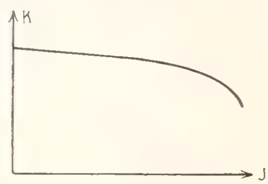


Fig. 21.

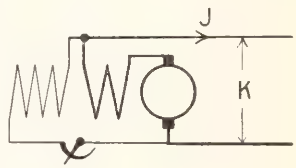


Fig. 22.

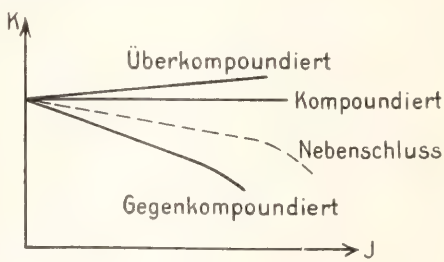


Fig. 23.

Vielfach wendet man bei Netzen mit 220 Volt noch einen Mittelleiter an, der geerdet ist und daher gegen jeden Außenleiter die halbe Spannung besitzt, so daß man 110 Volt-Lampen verwenden kann. Bei diesem 3-Leitersystem wird der Mittelleiter, der nur den Differenzstrom der beiden Außenleiter bei ungleicher Belastung führt, an einen besonderen Spannungsteiler an der Dynamo angeschlossen.

Verwendet man, wie oft üblich, eine Akkumulatorenbatterie in Parallelschaltung

zum Generator, so kann man den Mittelleiter an ihre mittelste Zelle anschließen. Zum Laden derartiger Batterien benutzt man häufig fremd erregte **Zusatzmaschinen**, deren Anker vom Batteriestrom durchflossen wird und dabei dessen Spannung erhöht, um die wachsende Akkumulatorenspannung zu überwinden.

Alle Arten von Dynamos können bei Zuführung äußerer Spannung auch als Motoren angewandt werden. Auf jeden Ankerleiter wirkt dann eine Umfangskraft, die nach Gl. (3) vom Strom und der magnetischen Feldstärke abhängig ist. Durch Summation über alle Leiter erhält man das Drehmoment zu

$$M = \frac{1}{2\pi} J z \Phi \left(\times \frac{10^{-8}}{9{,}81} \text{ in mkg} \right). \qquad (6)$$

Die Stromstärke J, die der Motor aufnimmt, hängt nach dem Ohmschen Gesetze Gl. (4) von der Differenz der Netzspannung und der im Anker durch Rotation nach Gl. (5) induzierten **Gegenspannung** ab. Sie ist also um so größer, je geringer die Drehzahl des Motors ist, je stärker dieser also mechanisch belastet wird. Die Drehzahl stellt sich stets auf einen solchen Wert ein, daß die Gegenspannung des Ankers der Netzspannung nach Abzug des geringen Ohmschen Spannungsabfalles die Wage hält; daher ist sie nach Gl. (5) pro Minute:

$$n = \frac{60\, E}{z\, \Phi} \qquad (7)$$

Beim **Nebenschlußmotor**, für den die Schaltung der Figur 20 gilt, ist sowohl die Kraftlinienzahl Φ als auch die elektromotorische Kraft des Ankers E, nahezu unabhängig von der Stromstärke. Die Drehzahl ist daher fast konstant, sie fällt mit zunehmender Belastung nur ein wenig wegen des Ohmschen Spannungsverlustes im Anker ab, was in Figur 24 dargestellt ist. Durch eine

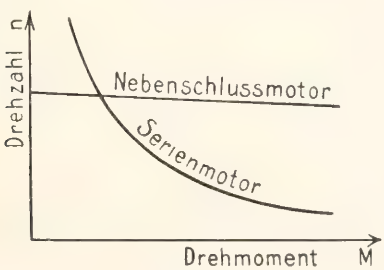


Fig. 24.

Kompound- oder Gegenkompoundwickelung auf den Feldmagneten nach dem Schema der Figur 22 kann man den Abfall durch selbsttätige Feldänderung verstärken oder aufheben. Beim Reihenschluß- oder **Serienmotor** in der Schaltung nach Figur 18 ist die elektromotorische Kraft des Ankers auch nahezu gleich der Netzspannung, also konstant. Dagegen wächst und sinkt der Kraftfluß gleichzeitig mit dem Belastungsstrome, so daß die Drehzahl bei kleiner Belastung und schwachem Felde sehr groß, bei großem Drehmomente und starkem Felde sehr klein wird, was ebenfalls in Figur 24 dargestellt ist. Dieses Verhalten des Serienmotors ist vorteilhaft für elektrische Fahrzeuge und Hebewerke, das des Nebenschlußmotors für die meisten Arbeitsmaschinen.

Damit der erste Stromstoß beim Einschalten der Motoren, wenn der Anker noch keine Gegenspannung entwickelt, nicht zu groß wird, schaltet man ihn stets über einen kräftigen **Anlaßwiderstand** allmählich ein, so wie es in Figur 25 für einen Nebenschlußmotor skizziert ist.

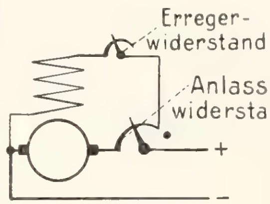


Fig. 25.

Serienmotoren, wie sie für Straßenbahnen verwendet werden, schaltet man erst zu mehreren hintereinander, so daß sie beim Anfahren je nur einen Bruchteil der Netzspannung erhalten. Erst bei voller Fahrt werden sie unter sich parallel geschaltet.

Während Serienmotoren eine selbsttätige Tourenregulierung mit der Belastung besitzen, lassen sich Nebenschlußmotoren bequem von Hand regulieren, indem man, wie in Figur 25, einen Widerstand zum Feldregeln einschaltet. Beim Schwächen der Erregung steigt die Drehzahl, beim Verstärken sinkt sie, was auch aus Gl (7) hervorgeht. Wegen der magnetischen Sättigung des Eisens lassen sich jedoch nicht beliebig große Kraftflüsse und beliebig kleine Drehzahlen erreichen, man pflegt daher für Motoren mit großem Regelbereich, die auch nach beiden Drehrichtungen laufen sollen, die Ankerspannung zu regulieren, indem man sie nach Figur 26 von einem be-

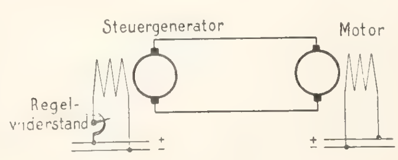


Fig. 26.

sonderen Generator liefern läßt, der von irgendeinem Motor gleichmäßig angetrieben wird und von einem Gleichstromnetz aus

fremd erregt wird. Die Tourenzahl des Motors steigt und fällt dann mit dem regulierbaren Erregerstrom des Steuergenerators und kann durch Umschalten von dessen Erregung umgekehrt werden, ohne daß irgendwelche Schaltungen im Starkstromkreis der Anker notwendig sind. Mit dieser Leonardschaltung, die für große Fördermaschinen und Umkehrwalzenstraßen am Platze ist, beherrscht man Motoren für Leistungen bis 20000 Pferdestärken und darüber.

Belastet man eine Gleichstrommaschine mit starkem Strome in ihrem Anker, so beginnen die Kollektorbürsten trotz reichlicher Bemessung so heftig zu funken, daß der Betrieb praktisch unmöglich wird, weil Bürsten und Kollektor verbrennen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in folgendem: Wie aus den Wickelungszeichnungen Figur 9 und 11 zu erkennen ist, führt jeder Ankerleiter bei seiner Rotation abwechselnd Strom positiver und negativer Richtung. Beim Durchstreichen unter den Polen bleibt der Leiterstrom konstant, er wechselt jedoch beim jedesmaligen Passieren einer Kollektorbürste seine Richtung, da der Leiter dann in einen anderen Ankerstromzweig eintritt. Jede stromdurchflossene Ankerspule bildet nun ein Magnetfeld um sich aus, das wegen der Anwesenheit des Anker- und Feldpoleisens erhebliche Stärke besitzt. Dieses Feld der Ankerspule wechselt seine Richtung gemeinsam mit der Stromwendung der Spulen in der kurzen Zeit beim Passieren der Bürsten und erzeugt daher in diesem Momente nach dem Induktionsgesetze Gl. (1) eine Spannung in der Spule, die wegen der raschen Feldumkehr sehr erheblich ist. Während der Stromwendung ist die Ankerspule stets durch die relativ breite Bürste am Kollektor kurzgeschlossen, so daß die Selbstinduktionsspannung der Kommutierung starke Kurzschlußströme in ihr erzeugen kann. Um diese Ströme möglichst gering zu halten, benutzt man als Bürstenmaterial stets gepreßte Kohle, die einen hohen Uebergangswiderstand an der Schleiffläche bietet. Die größte Funkengefahr herrscht an der Schleifbürste im Ablaufmomente einer Kollektorlamelle, weil dann die rasch kleiner werdende Kontaktfläche ein sehr schnelles Verschwinden des Lamellenstromes und damit gewaltsam ein schnelles Kommutieren des Stromes in der Ankerspule erzwingt. Die Stromwendespannung ist demnach an der Ablaufkante der Bürsten am größten, hier tritt auch in der Tat das Funkensprühen am häufigsten auf.

Um das Funken der Bürsten mit Sicherheit zu vermeiden, vernichtet man bei stark belasteten Dynamos das Magnetfeld der Ankerspulen möglichst vollkommen. In Figur 27 sind die Kraftlinien des von allen Ankerleitern erzeugten gesamten Ankerfeldes in ihrem räumlichen Verlaufe gestrichelt gezeichnet; da die Ankerbürsten

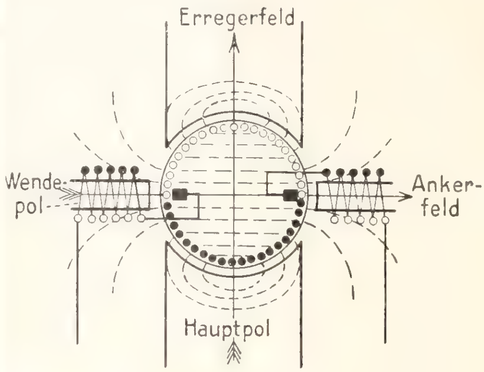


Fig. 27.

die Leiter positiver und negativer Stromrichtung um Umfange trennen, so läuft die Achse des Ankerfeldes stets durch die Bürstenlage. Es steht also im Raume still und liegt bei neutraler Bürstenstellung senkrecht zu dem Erregerfelde. Die Spannungen in den jeweils kurzgeschlossenen Spulen kann man sich erzeugt denken durch den Schnitt der Spulen mit diesen Ankerkraftlinien. Um das Ankerfeld an den Stromwendezonen zu vernichten, bringt man dort nach Figur 27 besondere schmale Hilfs- oder Wendepole an, die vom Ankerstrome selbst umflossen werden und dem Ankerfelde entgegen erregt werden. Die Ankerleiter schneiden dann während ihrer Stromwendung durch eine Zone, in der jedes Magnetfeld abgeschirmt ist.

Anstatt besondere Wendepole anzuordnen, kann man auch die Bürsten am Umfange verschieben, bis die Stromwendezonen in den Bereich des Hauptmagnetfeldes kommen. Diese Methode zur Erzielung funkenfreien Ganges, die früher vielfach angewendet wurde, hat den Nachteil dauernder Bürstenregulierung bei Aenderung des Belastungszustandes der Maschine, da stets ein anderes Wendefeld erfordert wird. Außerdem übt das Ankerfeld dann eine Rückwirkung auf die Stärke des Erregerfeldes aus, da seine Achse nicht mehr senkrecht zu diesem steht. Die heute fast ausschließlich benutzten Wendepole vermeiden diese Ankerrückwirkung und vernichten das Ankerfeld automatisch richtig bei allen Stromstärken. Da zum Magnetfelde jeder Ankerspule, dessen Wechsel die Funkenspannung erzeugt, auch die Stirnverbindungen der Ankerwickelung einen Beitrag liefern, und da jeder Ankerleiter auch ein magnetisches Streufeld quer durch die Nut, in der er liegt,

erzeugt, so muß man den Wendepolen eine etwa 30% größere Erregung geben als es dem reinen Ankerquerfelde entspricht, um völlige Spannungsfreiheit der kommutierenden Spulen zu erzielen.

Auch außerhalb der Wendezonen wirkt das in Figur 27 dargestellte Ankerquerfeld schädlich, es verstärkt nämlich das Erregerfeld unter der einen Hälfte jedes Hauptpols und schwächt es unter der anderen. Während die Erregerfeldstärke am Ankerumfange bei Leerlauf und stromlosem Anker durch die symmetrische Feldkurve I der Figur 28

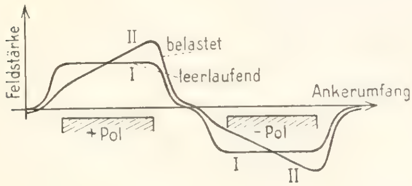


Fig. 28.

dargestellt ist, wird sie bei Belastung durch die Ankerströme in die Kurve II verzerrt. Durch diese lokale Verstärkung des Feldes wird auch die in jeder Ankerspule induzierte Spannung an eben diesen Stellen vergrößert, was zu Ueberschlägen zwischen den an die Spulen geschlossenen Kollektorlamellen führen kann. wodurch ein Rundfeuer um den ganzen Kollektor eingeleitet wird. Zur Vermeidung dieser Störung versieht man hochbeanspruchte Maschinen mit einer besonderen Kompensationswickelung gegen das Ankerfeld. Sie besteht aus einer nach Figur 29 über den ganzen Umfang der

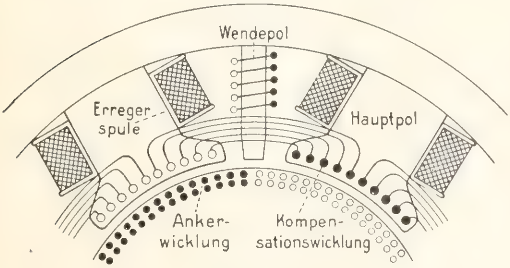


Fig. 29.

Maschine verteilten Wickelung, deren Stäbe in die Magnetpole eingebettet sind, und die an jeder Stelle des Umfanges den entgegengesetzten Strom führen wie die darunterliegenden Ankerleiter. Das Ankerfeld wird dann von dieser Wickelung am ganzen Umfange vollständig aufgehoben, so daß keine Feldverzerrung des Erregerfeldes mehr eintreten kann. Auch die Stromwendezonen sind bei Anwendung der Kompensationswickelung natürlich feldfrei, so daß die Wendepole nur noch für das geringfügige Wendefeld zur Vernichtung der Streuspannungen erregt zu werden brauchen. Kompensationswickelung wie Wendepolwickelung werden nach dem Schaltschema der Figur 30 stets vom vollen Ankerstrome gespeist.

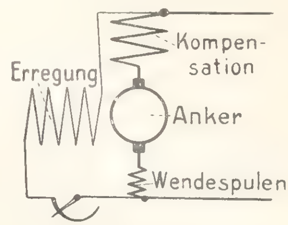


Fig. 30.

Die Ansicht des Magnetgestelles und des Ankers einer kompensierten Wendepolmaschine, und zwar einer schnellaufenden Turbodynamo gibt Figur 31a und 31b. Wegen der großen Umfangsgeschwindigkeit, die starke Zentrifugalkräfte bewirkt, sind die Kollektorlamellen durch Schrumpfringe zusammengepreßt. Die Ankerwickelung ist außerhalb des Eisens durch kräftige Kappen gehalten.

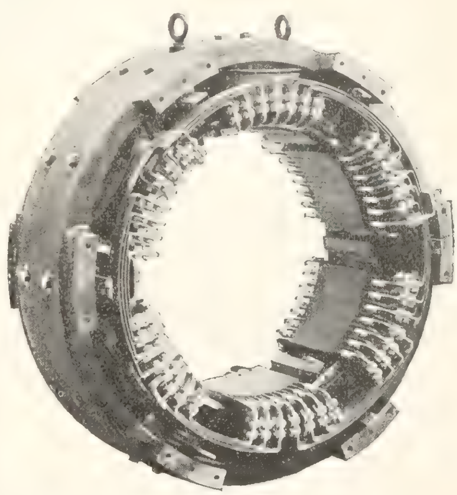


Fig. 31a.

2b) Unipolarmaschinen. In dem Bestreben, den teuren und zu Funkenbildung neigenden Kollektor der Gleichstromdynamos zu vermeiden, hat man versucht, die unipolare Induktion für den Maschinenbetrieb zu verwerten. Die einzige Bauart, die sich zu betriebsfähigen Dynamos eignet, ist in Figur 32 im Längsschnitt dargestellt. Große Feldspulen erzeugen zwei ringförmige Kraftliniensysteme, die bis auf schmale Trennfugen zwischen Anker und Magnetgestell im Eisen verlaufen. Im mittleren Absatz der Ankertrommel sind quer zu dem Kraftlinienverlaufe einzelne Leiter eingebettet, die an eine Reihe von Schleifringen

geführt sind, um sie in Serie schalten zu können und höhere Spannungen zu erreichen. Eine Serienschaltung der induzierten Leiter wie bei Kollektordynamos, ohne jedesmaligen Durchgang durch Schleifringe, die früher vielfach probiert wurde, ist prinzipiell nicht möglich. Man muß daher außerordentlich hohe Geschwindigkeiten verwenden, wenn man bei praktisch ausführbarer Schleifringzahl auf die üblichen Gebrauchsspannungen gelangen will. Die Schwierigkeiten der Konstruktion der Schleifringe sind dann reichlich so groß, wie die der schnellaufenden Kollektoren.

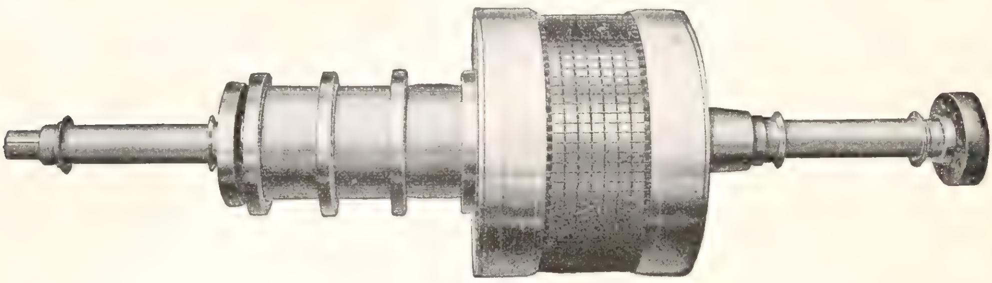


Fig. 31b.

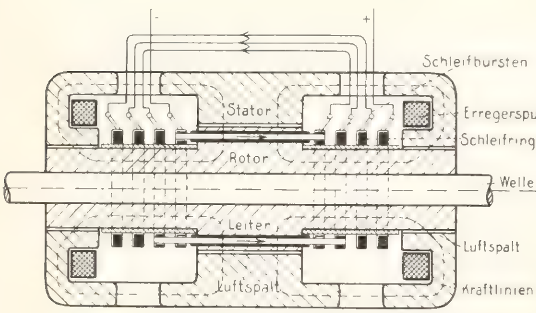


Fig. 32.

3. Wechselstrommaschinen. 3a) Synchronmaschinen. Wie an Hand von Figur 5 und 6 gezeigt wurde, entsteht in jeder im Magnetfelde rotierenden Drahtschleife von vornherein eine zeitlich pulsierende Wechselspannung, die man durch Schleifringe direkt nach außen leiten kann, ohne sie erst durch einen Stromwender künstlich in Gleichspannung umzuformen. Bewegt sich die induzierte Drahtschleife mit der Winkelgeschwindigkeit ω in einem homogenen Magnetfelde, so entsteht in ihr eine Spannung von der Form

$$e = E \sin \omega t, \qquad (8)$$

die durch die Figur 6 veranschaulicht ist. Da sich Wechselströme leicht auf hohe Spannung bringen lassen und sich daher besonders gut zur Fernleitung auf größere Strecken eignen, und da man elektrische Lampen und viele Motoren mit ihnen ebensogut wie mit Gleichstrom betreiben kann, so haben sie sich ein überragendes Anwendungsgebiet erobert. Wechselstromgeneratoren lassen sich überdies einfacher bauen als Gleichstrommaschinen, da sie keines Kollektors bedürfen und daher besonders betriebssicher sind.

Die einfachste und heute fast stets gebräuchliche Form der Wechselstrommaschinen erhält man, wenn man umgekehrt wie früher in Figur 5 die Feldmagnete rotieren und die Drahtschleifen im Raum stillstehen läßt, so wie es Figur 33 zeigt.

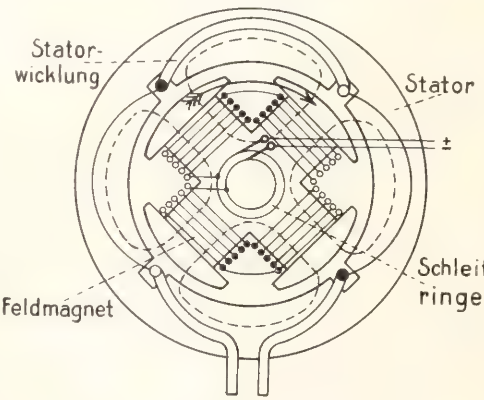


Fig. 33.

Der um seine Achse rotierende 4polige Feldmagnet besteht aus einem Polkreuz, auf dem die Erregerwindungen sitzen. Sie erhalten den erregenden Gleichstrom von einer beliebigen Stromquelle aus durch zwei Schleifringe zugeführt. Die magnetischen Kraftlinien des Feldmagneten schließen sich durch den aus dünnen Blechen aufgeschichteten Anker, der die Form eines Hohlzylinders besitzt und an seiner Innenfläche mit Nuten zur Aufnahme der Wickelung versehen ist. Diese Innenpolform der Maschine kann für beliebige Polzahlen

hergestellt werden, die zwischen 2 Polen bei schnellaufenden Turbogeneratoren und etwa 100 Polen bei Langsamläufern für Dampf- oder Gasmaschinenantrieb schwankt. Innenpolmaschinen besitzen den großen Vorzug, daß dem Feldmagneten nur seine geringe Erregerenergie, die nur ein paar Prozent ausmacht, durch Schleifringe zugeführt zu werden braucht, daß jedoch die sehr bedeutende im Anker erzeugte Nutzenergie durch feste Leitungsverbindungen nach außen fließen kann.

In Figur 33 ist im feststehenden Anker, oder wie man ihn hier vielfach nennt, im Stator oder Ständer, nur je ein induzierter Leiter für jeden Pol gezeichnet, alle 4 sind unter sich in Serie geschaltet. Um eine bessere Ausnutzung der Maschine zu erhalten, belegt man stets einen größeren Teil des Umfanges mit Leitern, die man je nach der gewünschten Spannung in Serie oder zum Teil in Parallele schaltet. Figur 34

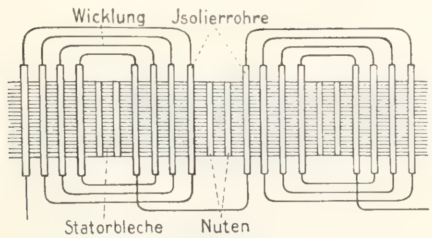


Fig. 34.

zeigt in der Draufsicht einige Statorspulen, die $^2/_3$ aller vorhandenen Nuten ausfüllen, und deren Leiter alle hintereinandergeschaltet sind, um hohe Spannung zu liefern. Um bei Hochspannungsmaschinen eine gute Isolierung der Wickelung vom Eisen des Stators zu erzielen, bettet man die Leiter in kräftige Isolationsröhren aus Glimmermasse ein, die ihrerseits in die Nuten eingeschoben werden. Figur 35 zeigt den Querschnitt einer solchen Spulenseite, bei der überdies jegliche Hohlräume zwischen den Leitern durch Ausfüllen mit schmelzbarer Isoliermasse vermieden werden, da sich alle Luftblasen in der Hochspannungswickelung unter der Einwirkung der elektrischen Spannung chemisch zersetzen und die Isolation langsam zerstören würden.

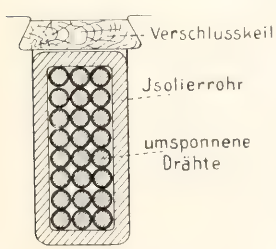


Fig. 35.

In allen vier Spulenseiten der Statorwickelung von Figur 33 werden nach Gl. (1) und (2) gleich große Spannungen vom rotierenden Magnetfelde erzeugt, weil sie alle gleichartig zu den sie induzierenden Magnetpolen gelegen sind und daher stets die gleiche Kraftlinienzahl umfassen. Bei den verteilten Spulen der Figur 34 ist das nicht mehr der Fall; wegen der verschiedenen Weite aller einzelnen Windungen tritt durch die innerste Windung nur ein Bruchteil der Kraftlinienzahl jedes Poles hindurch, so daß auch die in ihr induzierte Spannung im selben Maße kleiner ist. In jeder Spule, die wie in Figur 33 eine ganze Polteilung umfaßt, das ist der Abstand zweier Polmitten am Umfang, wird vom gesamten Kraftflusse Φ jedes Poles nach Gl. (1) die Spannung $\omega\Phi$ induziert, wenn mit ω die Aenderungsgeschwindigkeit des Feldes, also die Periodenzahl oder Frequenz des Wechselstromes bezeichnet wird. Rechnet man diese Zahl pro Sekunde und berücksichtigt auch die Verminderung der Spannung durch die Ausbreitung der Wickelung durch einen Faktor k, so wird die in allen z Leitern der Maschine induzierte effektive Gesamtspannung

$$E = k\,\omega\,z\,\Phi\ (\times 10^{-8} \text{ in Volt}) \qquad (9)$$

In dieser Kappschen Formel ist für die üblichen Wickelungen k ungefähr gleich 2.

Die sekundliche Frequenz des Wechselstromes ist der minutlichen Umlaufszahl n der Maschine und der Zahl ihrer Polpaare p proportional, eine volle Periode wird immer erst nach dem Passieren zweier Magnetpole durchlaufen. Es ist also:

$$\omega = \frac{pn}{60} \text{ (Perioden pro Sekunde).} \qquad (10)$$

Um die in Deutschland übliche Frequenz von 50 Perioden zu erzielen, muß man daher Schnelläufer mit wenig, Langsamläufer mit viel Magnetpolen ausrüsten. Neuerdings wird für elektrische Vollbahnen mit Rücksicht auf Motoren und Uebertragungsleitungen auch vielfach die Frequenz $\frac{50}{3} = 16^2/_3$ eingeführt, die geringere Polzahl oder Drehzahl der Generatoren erfordert.

Der in Figur 33 und 34 dargestellte Generator zur Erzeugung von einfachem Wechselstrom kann noch besser ausgenutzt werden. Die von ihm erzeugte Energie pulsiert nämlich im schnellen Wechsel, sie hat ein Maximum bei momentan hoher Spannung, sie ist Null, wenn die Spannung ihre Richtung wechselt. Da diese Zeitpunkte durch die Augenblickslage der Magnetpole vor den Statorleitern bestimmt sind, so kann man zwischen den bisherigen Leitern wie in Figur 36 noch eine zweite gestrichelt gezeichnete Statorwickelung anbringen, in der stets dann die maximale Spannung in-

duziert wird, wenn sie in der ersten Wickelung gerade Null ist. Der Wechselstrom der zweiten Wickelung ist dann gegen den ersten, wie Figur 37 zeigt, um eine Viertelperiode phasenverschoben, der Generator liefert schnell abwechselnd mit beiden Stromkreisen Energie nach außen, seine Leistung ist daher insgesamt konstant. Gleichzeitig ist der Statorumfang dieser Zweiphasenmaschinen aufs vollkommenste ausgenutzt, da jede Wickelung gerade in der sonst leeren Spulenmitte der anderen Platz findet.



Fig. 36.

Noch gleichmäßigere Wirkungen in der Maschine erzielt man durch Anwendung

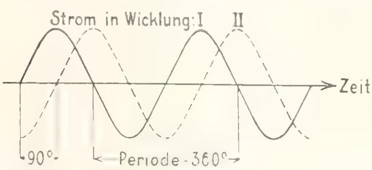


Fig. 37.

von Dreiphasenstrom, meist kurzweg Drehstrom genannt, der nach Figur 38 aus drei um je eine Drittelperiode versetzten Wechselströmen besteht, die in drei ebenso unter sich versetzten Statorwickelungen erzeugt werden. Figur 39 zeigt in Draufsicht eine solche Drehstromwickelung, bei der die Stäbe jeder Wickelungsphase fortlaufend

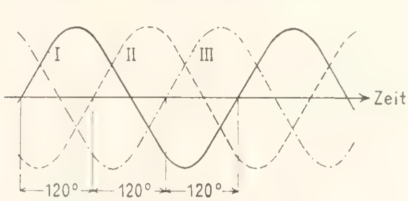


Fig. 38.

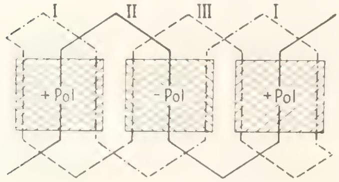


Fig. 39.

verbunden sind. Die meist gebräuchliche Drehstrom-Dreilochwickelung in Spulenausführung, bei der jede Spulenseite 3 Nuten belegt, zeigt Figur 40 schematisch und

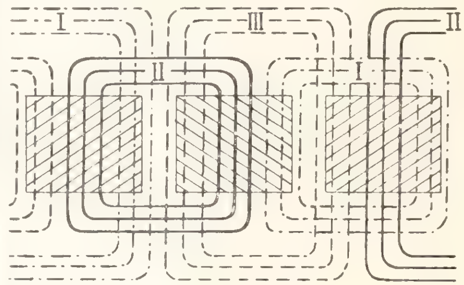


Fig. 40.

Figur 41 in der Ansicht der fertigen Maschine; man kommt mit 2 Spulenformen, abwechselnd kurzen und langen abgekröpften aus, wobei auf die Breite jeder Polteilung stets drei Spulenseiten entfallen.

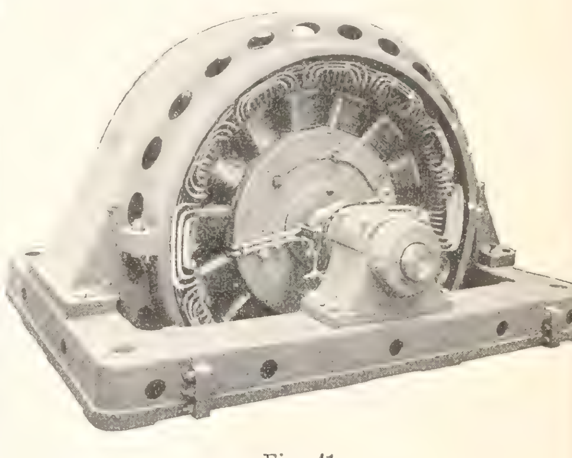


Fig. 41.

Alle Drehstromanlagen bieten den besonderen Vorteil, daß man für die drei Phasenströme, deren Spannungen ja unabhängig voneinander sind, gemeinsame Fernleitungen verwenden kann, so wie es die Dreieckschaltung der Wickelungen in Figur 42

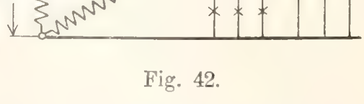


Fig. 42.

zeigt. Die Ströme der Wickelungen stören sich gegenseitig nicht, sondern setzen sich einfach zusammen. Wegen der Phasen-

verschiebung von $^2/_3$ Periode sind die Linienströme nicht doppelt, sondern nur $\sqrt{3} = 1,73$ mal so groß wie die Phasenströme der Wickelungen. Da nach der Darstellung der Stromkurven in Figur 38 die algebraische Summe der drei Phasenströme jederzeit Null ist, so wendet man vielfach die Sternschaltung der Figur 43 an, bei der demgemäß

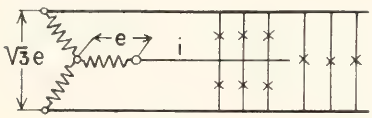


Fig. 43.

eine Anhäufung von Strom im Sternpunkte nicht eintreten kann. Die Linienspannung ist hier $\sqrt{3}$ mal so groß wie die Phasenspannung.

Es ist zweckmäßig, den zeitlichen Verlauf der Generatorspannung möglichst regelmäßig zu gestalten; als erstrebenswert gilt die Sinuskurve, die in Gl. (8) gewonnen wurde, und die auch in den Figuren 37 und 38 dargestellt ist. Jede Abweichung der Spannung und des Stromes von der Sinusform bedingt vergrößerte Energieverluste in den angeschlossenen Motoren, und führt leicht zu Induktionsstörungen von Schwachstromleitungen, die in der Nähe der Starkstrom - Wechselstromleitungen verlaufen. Sinusförmige Spannung kann nur dann in-

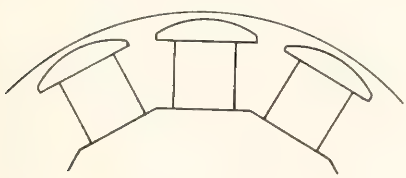


Fig. 44.

duziert werden, wenn die Kraftliniendichte unter den Feldpolen ebenfalls sinusförmig verläuft, wenn sie also in der Polmitte am größten ist und nach den Seiten zu bis auf Null abfällt. Man pflegt deshalb den Luftspalt zwischen Statoreisen und Polschuh des Feldmagneten am Rande des Poles größer zu halten als in seiner Mitte, so wie es Figur 44 zeigt. Da die Verteilung der Statorwickelung auf mehrere Nuten ebenfalls auf eine glatte Kurvenform hinzielt, so liefern derartige Maschinen meistens gut sinusförmige Spannungen.

Für sehr hohe Tourenzahlen, z. B. 3000 pro Minute, wie sie für Generatoren mit Dampfturbinenbetrieb nötig sind, eignet sich die Konstruktion der ausgeprägten Feldpole nicht, da die mechanische Beanspruchung durch Fliehkräfte sehr groß und ungleichmäßig wird. Man baut daher für Turbogeneratoren kreisrunde Magnetwalzen, bei denen die Erregerwickelung nach Figur 45 in Nuten am Umfange eingelegt wird, die nachträglich mit Metallkeilen verschlossen werden. Durch Staffelung der erregenden Windungszahl in den Nuten oder Freilassen der Pole selbst kann man sich hier der sinusförmigen Feldkurve beliebig annähern, so daß diese Maschinen in elektrischer Hinsicht sehr vollkommen sind. Ein solcher Turborotor kann wie ein Gleichstromanker aus Blechen aufgeschichtet werden, neuerdings schmiedet man ihn oft aus einem Stück mit seiner Welle, wodurch die Festigkeit erhöht wird.

Wird ein Wechselstromgenerator mit Strom belastet, indem man seine Spannung auf äußere Kreise arbeiten läßt, so tritt, genau wie bei Gleichstrommaschinen, ein Ankerrückwirkungsfeld auf, das das Erregerfeld modifiziert. Seine Entstehung soll an Figur 46 erläutert werden, bei der ein 2 poliger Feldmagnet in einem Stator mit ganz beliebiger z. B. mehrphasiger verteilter Wickelung rotiert. Durch die Strichdicke ist angedeutet, daß die induzierte Spannung in den Leitern am größten ist, die jeweils unter den Polmitten liegen und vom vollen Erregerfeld Φ_e geschnitten werden; sie ist Null in den neutralen Zonen zwischen den Polen. Die Spannungsverteilung verschiebt sich natürlich zeitlich gemeinsam mit den rotierenden Magnetpolen. Die sinusförmig pulsierenden Spannungen aller Leiter erzeugen im gesamten Stromkreise pulsierende Ströme, die zwar mit derselben Frequenz oszillieren, aber wie in Figur 47 der Spannung je nach der magnetischen Beschaffenheit der Stromverbraucher



Fig. 45.

um eine gewisse Phasenverschiebung nacheilen, die praktisch meist $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ der ganze Periode beträgt. In jedem Leiter des Statorumfanges bleibt daher der Strom

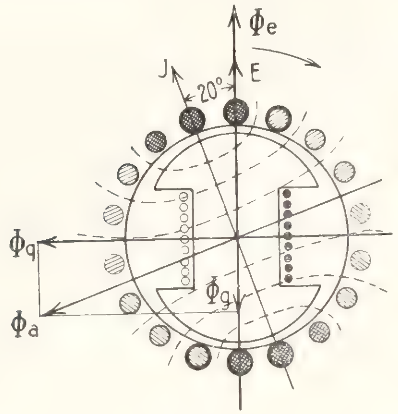


Fig. 46.

hinter der Spannung um dasselbe Maß zurück, das hier räumlich 20 bis 40 Grad beträgt. Die Stromverteilung am Umfange, deren Stärke in Figur 46 durch die Schraffierung der Leiter angedeutet ist, eilt also dem Magnetfelde um das Maß der Phasenverschiebung zwischen äußerem Strom und elektromotorischer Kraft räumlich nach.

Die im Stator fließenden Ströme erzeugen das Ankerrückwirkungsfeld Φ_a, dessen Kraftlinien gestrichelt gezeichnet sind und

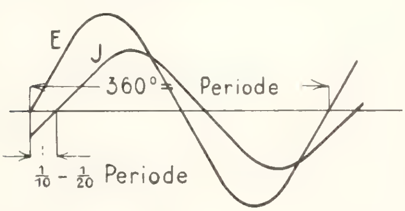


Fig. 47.

dessen Achse in Figur 46 eingetragen ist. Die eine Komponente dieses Ankerdrehfeldes, das mit gleicher Geschwindigkeit wie der Feldmagnet rotiert, schwächt als Ankergegenfeld Φ_g das Erregerfeld; die Größe der Schwächung ist direkt abhängig von der Phasenverschiebung, mit der die Maschine arbeitet. Da die Feldschwächung einen erheblichen Spannungsabfall bewirkt, so arbeiten Wechselstromgeneratoren mit starker Phasenverschiebung im äußeren Stromkreise sehr ungünstig und müssen dauernd nachreguliert werden. Man bewirkt die erforderliche Verstärkung des Erregerstromes mit zunehmender Belastung der Maschine fast stets durch automatische Reguliervorrichtungen. Die zweite Komponente des Rückwirkungsfeldes, das Ankerquerfeld Φ_q bildet sich ungleichmäßig über den Umfang aus, weil ihm gerade in seiner Achse die Pollücke des Feldmagneten gegenübersteht. Es verzerrt daher das ursprünglich vorhandene Erregerfeld stark, so daß die von ihm induzierte Spannungskurve unregelmäßige Form erhält. Maschinen mit voller Magnetwalze nach Figur 45 sind natürlich frei von dieser letzten Störungserscheinung.

Außer diesen Rückwirkungsfeldern, die im wirksamen Eisenkreise der Maschinen verlaufen, bilden sich unter der Wirkung des Ankerstromes auch noch lokale Streufelder aus, deren Kraftlinien einerseits die Leiter jeder Nute für sich umschlingen (Nutenstreuung), und die andererseits die Stirnverbindungen aller Spulen umgeben (Stirnstreuung). Das Entstehen und Verschwinden dieser Streukraftlinien induziert Selbstinduktionsspannungen in der Ankerwickelung, die zeitlich um eine Viertelperiode gegen den Strom verzögert sind. Sie vergrößern daher die gesamte wirksame Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung ungünstig und bewirken auch für sich einen schädlichen Spannungsabfall der Maschine.

Natürlich kann man auch das eigentliche Ankerrückwirkungsfeld als Streufeld der Statorwickelung auffassen, das sich nur durch den Luftspalt und die Feldmagnete schließt und Zusatzspannungen in der Wickelung induziert. Diese Anschauung ist nicht sehr genau, weil das Ankerfeld ja eine Verzerrung und Schwächung des Erregerfeldes bewirkt, welch letztere von der Magnetcharakteristik der Maschine abhängt. Sie liefert aber eine sehr einfache Darstellung in dem Vektordiagramm der Synchronmaschine, in dem die sinusförmigen Spannungen und Ströme mit ihren Phasenverschiebungen graphisch dargestellt werden. (Vgl. den Artikel „Wechselströme“.)

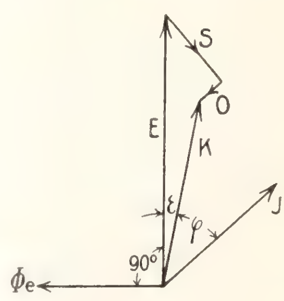


Fig. 48.

Von dem in der Maschine rotierenden Magnetfelde Φ_e der Figur 48 wird die um 90° zeitlich nacheilende elektromotorische Kraft E in der Statorwickelung induziert. Der Belastungsstrom J eilt der Spannung um die Phasenverschiebung φ nach; er bewirkt durch Streuung und Ankerrück-

wirkung einen induktiven, um 90° ihm nacheilenden Spannungsabfall S und wegen des Ankerwiderstandes auch einen geringen Ohmschen Abfall O in Phase mit ihm selbst. Die Klemmenspannung K des Generators sinkt daher mit wachsendem Belastungsstrome, außerdem eilt sie der elektromotorischen Kraft immer um die innere Phasenverschiebung ε nach.

Um zwei Wechselstrommaschinen parallel zu schalten, muß man sie außer auf Spannungsgleichheit, zunächst auf korrespondierende Geschwindigkeit bringen, so daß ihre Periodenzahlen genau übereinstimmen. Um ferner vor dem Einschalten einer neuen Maschine ans Netz sicher zu sein, daß auch die Phasenlage ihrer Spannung mit der des Netzes übereinstimmt, überbrückt man die Schalter nach Figur 49 mit Synchronisier-

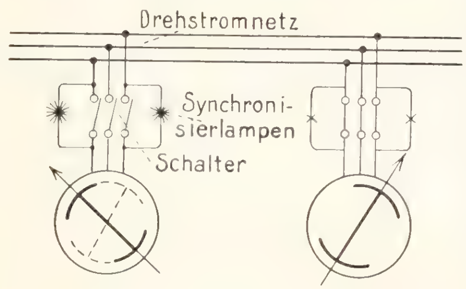


Fig. 49.

lampen, die jeden Spannungsunterschied anzeigen. Bleiben sie längere Zeit dunkel, so darf man den Schalter einlegen. Zur Vergrößerung der Leistungsabgabe einer parallelgeschalteten Synchronmaschine genügt es nicht, einfach ihr Magnetfeld zu verstärken. Man muß vielmehr die Füllung ihrer Antriebskraftmaschine durch Verstellen ihres Regulators vergrößern, so daß das Polrad der Wechselstrommaschine kräftiger herumgezogen wird und sich dadurch stärker an der Energielieferung beteiligt.

Man findet häufig, daß Synchronmaschinen nicht gut parallel laufen, sondern heftig gegeneinander pendeln, wobei starke Ausgleichsströme in ihnen zirkulieren. In der Tat sind ja die Polräder beider Maschinen nicht mechanisch starr verbunden, sondern nur durch elektromagnetische Kräfte gekuppelt. Solange beide Maschinen gleiche Ströme ins Netz senden, haben auch ihre Feldmagnete nach den Ausführungen an Figur 46 gleiche Lage im Raum und für beide gilt dasselbe Vektordiagramm 48. Bleibt aber ein Polrad durch irgendeine Unregelmäßigkeit ein wenig zurück, so verschiebt sich die Lage der induzierten elektromotorischen Kraft E gegenüber der Netzspannung K, der gelieferte Strom und daher die Leistung wird dadurch kleiner, so daß das Polrad wieder voreilt. Es tritt also eine synchronisierende Kraft auf, die die Magnetpole bei jeder Störung wieder in den synchronen Gang hineinzieht. Natürlich verläuft die Rückkehr wegen der Massenwirkung der Polräder unter erheblichen Pendelungen, den Eigenschwingungen der Maschine, die auch störende Pulsationen von Strom und Spannung im Gefolge haben. Stimmt der Takt der Antriebsdampf- oder Gasmaschine mit dem der Eigenschwingungen überein, so kann dies durch Resonanz verstärkte Pendeln so kräftig werden, daß der Betrieb gefährdet wird. Ein Abhilfsmittel ist meistens nur die Veränderung der Schwungmassen des Magnetrades.

Da die mechanische Energieübertragung der Synchronmaschinen ganz ähnlich wie bei Gleichstrommaschinen durch die Kraftäußerung zwischen Magnetfeld und Ankerdrähten bewirkt wird, deren stromführender Teil nach Figur 46 im stärksten Felde liegt, so kann man sie auch als Synchronmotoren mechanische Arbeit verrichten lassen. Von vornherein müssen sie dann, etwa durch einen Hilfsmotor, auf synchrone Geschwindigkeit gebracht werden, hat man sie erregt und ans Netz geschaltet, dann laufen sie mit absolut konstanter Drehzahl weiter, unabhängig von der Stärke der Belastung. Nach dieser richtet sich allein das Maß des Nacheilens der Feldmagnete gegenüber der nunmehr treibenden Stromverteilung am Statorumfange.

Die Erscheinungen des Kurzschlusses größerer Synchronmaschinen verdienen noch besprochen zu werden, weil sie in den heutigen großen Zentralanlagen manchmal mit großer Heftigkeit auftreten. Entsteht im Leitungsnetze durch irgendeine Störung, z. B. Durchschlagen eines Kabels infolge Blitzschlag, eine direkte Verbindung der Spannung führenden Leitungen, ein sogenannter Kurzschluß, so kann sich die gesamte Maschinenspannung über den äußerst kleinen Widerstand der Leitungen selbst ausgleichen und erzeugt dabei große Ströme. Das Anwachsen des Stromes wird im wesentlichen begrenzt durch die Selbstinduktion der Generatorwickelung und auch der Leitungen. Der Strom steigt plötzlich so stark an und erzeugt dabei so starke Streufelder, bis die entsprechende Streuspannung der induzierten Maschinenspannung das Gleichgewicht hält. Da die Streuspannung des normalen Stromes meist nur einen geringen Bruchteil der Maschinenspannung beträgt, so steigt der plötzliche Kurzschlußstrom auf ein hohes Vielfaches des Normalstromes an. Gleichzeitig sucht sich auch das Ankerrückwirkungsfeld im Eisenkreise der Maschine auszubilden, was aber wegen der großen magnetischen Trägheit

des Hauptfeldes nur langsam von statten geht. Erst nach Ablauf vieler Wechselstromperioden vermag das Ankergegenfeld des Kurzschlußstromes das Erregerfeld auf einen geringen Betrag herabzudämpfen, so daß dann der stationäre Kurzschlußstrom nur das 3- bis 5fache des Normalstromes beträgt. Der plötzliche Kurzschlußstrom, dessen zeitlicher Verlauf für einen größeren Generator in Figur 50 dargestellt ist, äußert

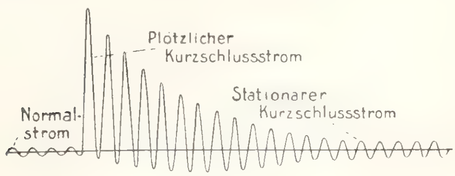


Fig. 50.

meistens gefährliche mechanische Wirkungen; er kann Leitungen und Wickelungen der Maschine vollständig zerstören und hat hier und da explosionsartige Wirkungen hervorgebracht. Man hält ihn neuerdings durch künstlich groß bemessene Streuung der Maschine in gefahrlosen Grenzen.

3b) A s y n c h r o n m a s c h i n e n. Die eben beschriebenen Synchronmaschinen eignen sich wegen ihrer großen Pendelgefahr nicht gut für den normalen Betrieb als Motoren für Arbeitsmaschinen, bei denen sie ohne jede Aufsicht dauernd arbeiten müssen. Die Möglichkeit des Pendelns rührt her von den magnetischen Kräften, die zwischen dem durch Gleichstrom erregten Felde des Magnetrades und den Statorströmen auftreten. In den a s y n c h r o n e n W e c h s e l s t r o m m o t o r e n, die oft einfach Drehstrommotoren genannt werden, weil sie fast durchweg mit Dreiphasenstrom betrieben werden, benutzt man kein durch Gleichstrom erregtes Feld, sondern man läßt allein das Magnetfeld der Statorleiter wirken, das hier nicht als schädliches Ankerrückwirkungsfeld, sondern als nützliches Triebfeld dient. Um es zur vollen Ausbildung zu bringen, was hier im Gegensatze zu den Synchronmaschinen erwünscht ist, führt man den Stator und Rotor mit ausgebreitetem Eisen ohne körperliche Pole aus, so wie es Figur 51

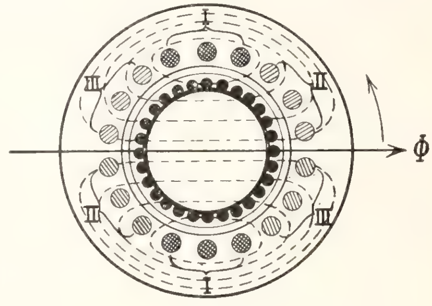


Fig. 51.

im Querschnitt und Figur 52 in Ansicht zeigt; der Luftspalt zwischen dem Stator- und Rotoreisen wird dabei so klein wie möglich gehalten, meist nur Bruchteile eines Millimeters, um ein starkes Feld zu erzielen. Die Statorwickelung wird genau so wie bei Synchronmaschinen ausgeführt.

Als Rotorwickelung wird meist eine der Statorwickelung analoge Dreiphasenwickelung angewandt, aber als Mantelwickelung nach Fig. 39, was Figur 52 zeigt; oft benutzt man auch eine K ä f i g w i c k e l u n g, die einfach aus Kupferstäben an der Oberfläche des Rotors besteht, die an den beiden Stirnseiten durch Ringe unter sich leitend verbunden sind. Ein solcher Kurzschlußanker ist in Figur 51 dargestellt, die Wirkungsweise beider im Betriebe ist dieselbe. Der Rotor wird genau so wie ein Gleichstromanker aus Eisenblechen mit Nuten am Umfange aufgeschichtet, so daß er sich ohne erhebliche Verluste im Magnetfelde drehen kann.

Werden die Statorleiter vom Drehstrom durchflossen, so erzeugen sie in der Maschine ein magnetisches Feld. Da sich das Maximum der Stromstärke mit fortschreitender Zeit

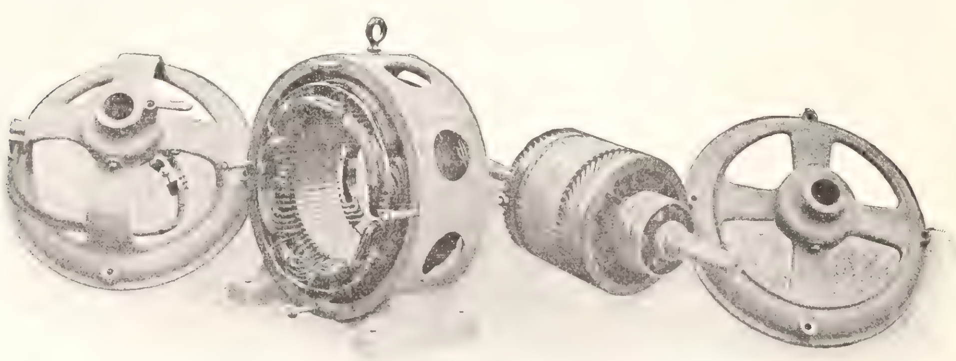


Fig. 52.

immer auf andere Phasen verschiebt, so wandert die Stromverteilung in den Statorleitern, die für irgendeinen Moment in Figur 51 wieder durch die Schraffierung der Drähte angedeutet ist, dauernd im Kreise herum, und führt das erzeugte Magnetfeld mit sich fort. In dem dargestellten zweipoligen System, bei dem jede der drei Phasenwickelungen zweimal je ein sechstel des Umfanges belegt, läuft das magnetische Drehfeld daher bei jeder ganzen Wechselstromperiode einmal herum. Speist man einen solchen Motor mit Wechselstrom von 50 Perioden in der Sekunde, so macht sein Drehfeld in der Minute 50.60 = 3000 Umläufe; bei mehrpoligen Maschinen läuft es entsprechend langsamer, und zwar gemäß Gl. (10) mit einer minutlichen Drehzahl

$$N = \frac{60\,\omega}{p} \qquad (11)$$

Dieses Drehfeld streicht nun über die Rotorleiter hinweg und induziert in ihnen Spannungen, deren Größe von der Schnittgeschwindigkeit der Leiter mit dem Felde abhängt und sich nach Gl. (2) für jeden Leiter, oder nach Gl. (9) für die ganze Wickelung berechnen läßt. In der geschlossenen Rotorwickelung, einerlei ob Käfigwickelung oder von außen kurz geschlossene Mehrphasenwickelung, entstehen dadurch starke Ströme, die unter der Einwirkung des vorhandenen Magnetfeldes durch ihre Kraftwirkung den Rotor in Drehung versetzen. Je schneller sich der Rotor unter der Wirkung dieser elektromotorischen Kräfte dreht, um so geringer wird die Schnittgeschwindigkeit zwischen Drehfeld und Rotorleitern, so daß die Spannung, und daher auch die Stromstärke im Rotor, mit zunehmender Drehzahl abnimmt, bis sie im Synchronismus, wenn Rotor und Feld sich gleich schnell drehen, überhaupt verschwindet.

Da der Motor daher bei synchronem Laufe in Richtung des Drehfeldes kein Drehmoment mehr entwickeln kann, so ist dies der Zustand des absoluten Leerlaufes. Belastet man den Rotor mechanisch, so bleibt er in seiner Geschwindigkeit hinter dem Drehfelde zurück, bis in ihm so starke Spannungen und Ströme induziert werden, daß deren elektromagnetische Kräfte zur Ueberwindung des Belastungsdrehmomentes ausreichen. Der Motor läuft also stets asynchron, er weicht um das Maß der Schlüpfung von der synchronen Drehzahl der Gl. (11) ab. Da man den Widerstand der Rotorleiter so gering wie möglich macht, so genügt schon eine sehr geringe Schlüpfung, die je nach der Motorgröße ½ bis 5% der synchronen Drehzahl beträgt, um eine Spannung zur Erzeugung ausreichend starker Rotorströme zu induzieren. Je geringer der Rotorwiderstand ist, um so geringere Schlüpfung wird von ihm bei normalem Drehmomente verursacht. Kurzschlußanker mit Käfigwickelung sind wegen ihrer geringen unwirksamen Leitungsteile am günstigsten, sie besitzen eine fast konstante Drehzahl bei veränderlicher Belastung.

Die Periodenzahl der im Rotor induzierten Spannungen und damit auch die Frequenz der Rotorströme, die beim Stillstande des Rotors ebenso groß ist wie im Stator, nimmt mit zunehmender Drehzahl entsprechend der geringer werdenden Schlüpfung zwischen Feld und Rotor ab und besitzt im normalen Arbeitsbereiche des Motors nur sehr geringe Werte. Pendelerscheinungen können bei Asynchronmotoren niemals auftreten, denn ihr Rotor ist nicht wie bei Synchronmotoren elastisch an die jeweilige Lage der stärksten Statorströme am Umfange gebunden, sondern er kann ähnlich einer Reibungskuppelung beliebig stark gegen das Drehfeld der Statorströme schlüpfen.

Da im Rotor eines belasteten Drehstrommotors starke Ströme fließen, so üben diese eine elektromagnetische Rückwirkung auf den Stator aus. Sie ist aber hier von wesentlich anderer Art als bei Gleichstrommaschinen oder Synchronmaschinen. Das Magnetfeld des Motors, das die Rotor- und auch die Statorleiter umschlingt, wird einerseits von den Statorströmen erzeugt, andererseits induziert es aber bei seinem Umlauf in der Statorwickelung selbst Spannungen und zwar von solcher Größe, daß diese gerade der Netzspannung das Gleichgewicht halten. Wäre das Magnetfeld schwächer, dann würde wegen der auftretenden Spannungsdifferenz sofort ein größerer Strom in den Stator fließen, der es wieder auf seine der Spannung entsprechende Stärke brächte. Gl. (9), die ursprünglich nur die Größe der von einem gegebenen Felde induzierten Spannung in einer Wechselstromwickelung angab, bestimmt also auch umgekehrt die Stärke des Magnetfeldes Φ, das von der Wechselspannung E eines Netzes in der Wickelung erzeugt wird, ganz unabhängig davon, was für Einflüsse sonst noch auf die Magnetwickelung wirken. Für ausgebreitete Drehstromwickelungen und sinusförmigen Verlauf des Drehfeldes ergibt sich seine Stärke zu

$$\Phi = \frac{E}{2{,}12\,\omega\,z} \qquad (12)$$

Entstehen nun bei mechanischer Belastung des Motors starke Ströme in den Rotorleitern, so wirken diese im ersten Momente wohl auf eine Schwächung des Magnetfeldes hin. Wegen des zwangläufigen Zusammenhanges zwischen Feld und er-

zeugender Spannung tritt diese aber nicht dauernd ein, es fließt vielmehr sofort ein so starker Strom vom Netz in die Statorwickelung, daß er außer zur Erzeugung des Magnetfeldes auch noch zur Aufhebung der magnetischen Rückwirkung der Rotorströme ausreicht. Während also die Statorwickelung beim Leerlauf nur Magnetisierungsstrom zur Erzeugung des Feldes führt, entnimmt sie dem Netze entsprechend der zunehmenden Belastung des Motors auch Arbeitsstrom, der durch Vermittelung des Magnetfeldes auf den Rotor übertragen wird und dabei die Energiezufuhr zu diesem bewirkt. Es ist beachtenswert, daß beim asynchronen Motor die Energie auf diese Weise ohne jede leitende elektrische Verbindung auf den bewegten Rotor übertragen und dort in mechanische Drehungsenergie verwandelt wird.

Außer dem Hauptfelde des Asynchronmotors, das im wirksamen Eisen verläuft, treten auch noch schädliche Streufelder auf, die ähnlich wie bei Synchronmaschinen sowohl im Stator wie im Rotor die Stirnverbindungen der Wickelungen und die Nuten umschlingen. Außerdem bilden sich noch lokale Streufelder im Luftspalte aus, die davon herrühren, daß sich die Stator- und Rotornuten, und daher auch ihre Stromverteilungen, fast nie vollständig decken. Um möglichst gleichmäßige Stromverteilung und Magnetfelder zu erzielen, wendet man besonders im Rotor möglichst große Nutenzahl an und schließt die Nuten am Luftspalte bis auf einen schmalen Schlitz. Figur 53 zeigt einen Querschnitt durch

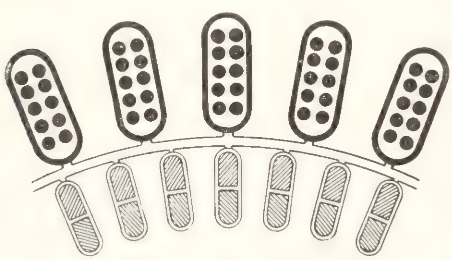


Fig. 53.

einige Stator- und Rotornuten, der erstere besitzt eine Hochspannungswickelung, der letztere eine Stabwickelung für geringe Spannung.

Die Stärke aller Streufelder ist proportional dem Belastungsstrome, der die Wickelungen durchfließt; er induziert in ihnen Streuspannungen, die die wirksamen Spannungen im Stator und Rotor verkleinern und dadurch eine Schwächung des Hauptfeldes bewirken. Während die Netzspannung im Leerlaufe nur das nützliche Motorfeld erzeugt, geht bei Belastung ein Teil von ihr zur Erzeugung der schädlichen Streufelder verloren. Bei den meisten Motoren werden die Streufelder bereits bei Belastung mit dem 2- bis 3fachen des normalen Drehmomentes und Stromes so groß, daß das geschwächte Hauptfeld nicht mehr zur Ueberwindung des mechanischen Drehmomentes ausreicht und der Motor stehen bleibt. Figur 54 zeigt die

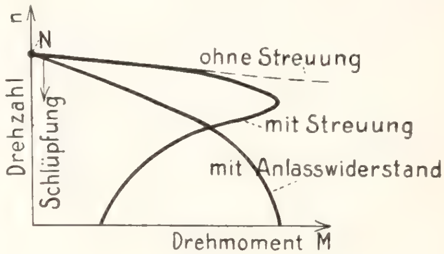


Fig. 54.

Tourencharakteristik der Motoren ohne und mit Berücksichtigung der Streuung. Man sucht die Streufelder aus diesen Gründen so klein wie möglich zu halten, doch gelangt man praktisch beim normalen Strome kaum unter 20% vom Hauptfelde.

Da das wirksame Motorfeld bei großer Schlüpfung und geringer Drehzahl durch die Wirkung der Streuung fast ausgeblasen wird, so ist das Anlaufmoment im Stillstande sehr gering, so wie es die Drehmomentkurve der Figur 54 zeigt. Würde man ähnlich wie bei Gleichstrommotoren einen Anlaßwiderstand in die Zuleitungen des Motors schalten, so würde man nicht nur die wirksamen Ströme und damit die Streufelder, sondern im selben Maße auch Spannung und Hauptfeld schwächen, so daß das Anlaufmoment noch kleiner würde. Vergrößert man aber den Rotorwiderstand künstlich, so werden die Ströme und dadurch die Streufelder erheblich vermindert, ohne daß die Statorspannung abgedrosselt wird, so daß das Hauptfeld des Motors in voller Stärke bestehen bleibt und auch im Stillstande des Rotors ein kräftiges Anlaufmoment verursacht, was in Figur 54 ebenfalls dargestellt ist.

Zur Einschaltung des Anlaßwiderstandes muß man die mehrphasige Rotorwickelung nach außen führen, am besten durch 3 Schleifringe mit Bürsten, an die der regelbare dreiphasige Widerstand nach dem Schema der Figur 55 angeschlossen ist. Stator- und Rotorwickelung sind dort in Dreieck geschaltet, man könnte sie ebensogut auch in Sternschaltung ausführen. Außer zum Anlassen kann der Schlupfwiderstand auch dazu dienen, die Drehzahl des belasteten

Motors zu regulieren, so daß sie sich beliebig weit vom Synchronismus entfernen kann. Bei dieser Schlupfregelung werden im Rotor größere Spannungen induziert, als sie zur Erzeugung der Rotorströme in seinem Eigenwiderstand nötig wären; sie dienen dazu den Strom durch den Schlupfwiderstand zu treiben und bewirken dort eine Umsetzung der nicht ausgenutzten Schlupfenergie in Wärme. Der bequemen Kühlung und Regelung wegen werden als Schlupfwiderstände häufig Wassertröge benutzt, in die zur Stromzuführung 3 Platten eingetaucht werden.

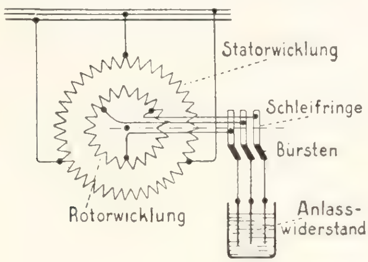


Fig. 55.

Treibt man eine Asynchronmaschine von außen mit größerer als synchroner Geschwindigkeit an, während man ihre Statorwickelung am Netze liegen läßt, so wechseln die im Rotor induzierten Spannungen beim Durchgang durch den Synchronismus ihre Richtung, da sich die Schnittrichtung der Leiter gegen das Magnetfeld geändert hat. Es fließt daher im Rotor überall dort ein negativer Strom, wo vorher unter Synchronismus ein positiver floß. Die Umkehrung erstreckt sich ebenfalls auf den Stator, dessen Arbeitsströme auch jetzt von den Rotorströmen durch Rückwirkung veranlaßt werden. Da sonach gegenüber dem untersynchronen Motorbetriebe alle Ströme ihre Richtung gewechselt haben, so läuft die übersynchron angetriebene Maschine als Asynchrongenerator und setzt die mechanische Energie der Antriebsmaschine in elektrische Energie um; ihre Leistung ist proportional der Schlüpfung, vom Synchronismus ab nach oben gerechnet. Asynchrongeneratoren haben den Nachteil, nur in Verbindung mit einem gegebenen Wechselstromnetze zu arbeiten, das ihren Magnetisierungsstrom für das Feld liefert, sie sind jedoch so einfach im Aufbau und in ihrer Bedienung im Dauerbetriebe, daß sie doch öfters angewandt werden.

Drehfeldmaschinen mit stillstehendem Rotor, die genau die Bauart von Asynchronmotoren haben, werden neuerdings vielfach als Transformatoren benutzt, die z. B. in größeren Zentralanlagen die Spannung an den Speisepunkten konstant halten sollen. Ihre Statorwickelung wird zu dem Zwecke wie gewöhnlich ans Netz angeschlossen, während die zu regulierenden Ströme nach dem Schema der Figur 56 die einzelnen Phasen der Rotorwickelung durchfließen. Das vom Stator erzeugte Magnetfeld induziert im Rotor Zusatzspannungen zur vorhandenen Spannung, deren Richtung sich durch Herumdrehen des Rotors um 180° umkehren läßt. Die gesamte Netzspannung kann somit durch einfaches Verdrehen des Rotors geregelt werden. Man hält sie meist durch automatische Einwirkung auf diesen Drehtransformator bei stark schwankendem Betriebe konstant.

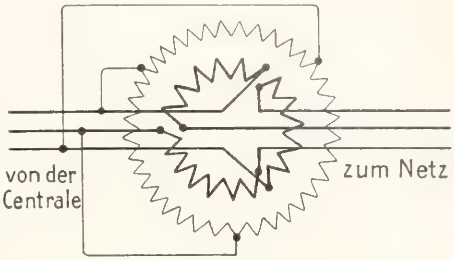


Fig. 56.

Ganz ähnlich wie früher bei den Synchronmaschinen läßt sich auch für die asynchronen Wechselstrommaschinen ein zeitliches Vektordiagramm der Spannungen und Ströme aufstellen. Bei Leerlauf wird dem Netze nur reiner Magnetisierungsstrom entnommen, der um 90° phasenverschoben zur Netzspannung ist. Bei Belastung tritt auch Arbeitsstrom, in Phase mit der Spannung, hinzu, der zum Magnetisierungsstrom geometrisch zu addieren ist und so den Gesamtstrom liefert. Bei zunehmender Belastung der Maschine bewegt sich daher der Endpunkt des Motorstromvektors in Figur 57

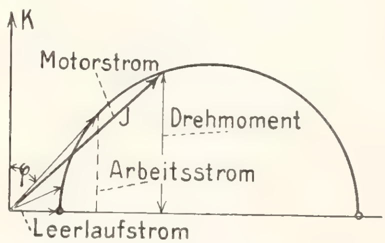


Fig. 57.

zuerst vertikal nach oben, entsprechend der Zunahme des Arbeitsstromes, dessen Vektor die Richtung der Spannung K hat. Die Phasenverschiebung φ zwischen Strom und Spannung wird daher immer geringer, der Leistungsfaktor $\cos \varphi$, der durch das Verhältnis von Arbeitsstrom zum Gesamtstrom bestimmt ist und daher ein direktes Maß für die Güte der Maschine in bezug auf Stromausnutzung bildet, immer besser. Wegen der Zunahme der Streufelder mit wachsender Stromstärke tritt hierin aber bald ein Wechsel ein, die induktive Streuspannung bewirkt eine vergrößerte Phasenverschiebung von Strom und Spannung, so daß sich die beiden Vektoren bei großer Belastung wieder voneinander entfernen; die Kurve, die der Endpunkt des Stromvektors bei zunehmender Belastung durchläuft, ist ein Kreisdiagramm. Die Projektion des Stromvektors auf die Spannung liefert einerseits, da sie proportional $K . J . \cos \varphi$ ist,

die vom Motor aufgenommene Leistung, andererseits gibt sie ein richtiges Maß für die Stärke des Drehmomentes der Maschine, das demnach nie über ein gewisses Maß hinaus wachsen kann. Der Kreisdurchmesser selbst ist durch den Quotienten von Magnetisierungsstrom durch Streukoeffizient gegeben, so daß Maschinen mit geringer Streuung die stärksten Belastungen vertragen. Das Kreisdiagramm gilt für jede Betriebsweise der Drehfeldmaschinen, sei es als Motor, Generator oder Transformator.

Oeffnet man bei einem laufenden Drehstromasynchronmotor, z. B. in Figur 55, eine Netzanschlußleitung, so wird seine Wickelung nur noch von einphasigem Strom durchflossen. Obgleich dieser kein rotierendes Drehfeld erzeugen kann, sondern nur ein wechselndes Feld in Richtung der nunmehrigen Achse der Statorwickelung, so findet man doch, daß der Motor ungestört, wenn auch nur mit geringerer Durchzugskraft, weiterläuft. Dies rührt daher, daß sich durch jede Abweichung des Magnetfeldes von der Form des Drehfeldes im synchron laufenden, kurzgeschlossenen Rotor starke Ströme ausbilden würden, die die Abweichungen der Feldform verhindern. Während also die Statorwickelung eines solchen asynchronen Einphasenmotors nur ein pulsierendes Wechselfeld erzeugt, entsteht durch die Wirkung der Rotorströme bei laufendem Motor ein hierzu senkrecht gelegenes Querfeld, das sich mit jenem zu einem vollkommenen Drehfelde zusammensetzt. Der Magnetisierungsstrom für das Querfeld fließt zwar im Rotor, er wird aber erst durch die transformierende Wirkung der Statorwickelung dort induziert, die ihn also außer dem Strom für ihr eigenes Wechselfeld zu liefern hat. Daher kommt es, daß der Magnetisierungs- oder Leerlaufstrom eines asynchronen Einphasenmotors doppelt so groß ist wie der des entstprechenden Drehstrommotors. Die elektrischen Eigenschaften werden dabei durchweg erheblich schlechter. Da das Querfeld nur von der laufenden Rotorwickelung erzeugt werden kann, so ist es außerdem nötig, den Einphasenmotor durch künstliche Mittel anzuwerfen.

3c) Einphasen-Kollektormotoren. Während bei Gleichstrommotoren eine Regelung der Geschwindigkeit durch Verändern der Feldstärke oder der Ankerspannung leicht möglich ist, laufen die bisher besprochenen Wechselstrommotoren im wesentlichen nur mit konstanter synchroner oder fast synchroner Drehzahl. Für den Betrieb von Fahrzeugen, vor allem für elektrische Eisenbahnen ist aber ein Motor erwünscht, der unter Vermeidung nutzloser Energievergeudung in Anlaß- oder Regulierwiderständen bei Benutzung von nur 2 Zuleitungen mit beliebig einstellbarer Drehzahl arbeiten kann, also ein regulierbarer Einphasenmotor. Man kann ihn herstellen durch die Verwendung eines Kollektors am Rotor, indem man also die Wechselstrommaschine ganz ähnlich wie eine Gleichstrommaschime aufbaut. Zur Ermöglichung des schnellen Feldwechsels muß nicht nur der Rotor, sondern auch der Stator, der das Magnetgestell bildet, aus dünnen Blechen aufgeschichtet sein.

Speist man einen derart gebauten Serienmotor mit Wechselstrom, so entwickelt er dieselbe Zugkraft wie bei Gleichstrombetrieb, die auch hier trotz der Stromwechsel stets nach derselben Seite gerichtet ist. Das Magnetfeld wechselt zwar dauernd seine Richtung, in demselben Takte und zu denselben Zeiten tut es aber auch der Ankerstrom, so daß nach Gl. (6) das mechanische Drehmoment als Produkt aus beiden stets gleichgerichtet bleibt. Die Eigenschaften der Serienmotoren für Gleichstrom und Wechselstrom unterscheiden sich aber in manchen Punkten. Zur Erzeugung eines bestimmten Ankerstromes ist für die gewöhnliche Gleichstrommotorschaltung nach Figur 58 bei Wechselstrom eine sehr viel höhere Spannung erforderlich als bei Gleichstrom, weil sowohl die Feldmagnetwickelung wie auch die Ankerwickelung eine erhebliche Selbstinduktion besitzt, die schädliche phasenverschobene Gegenspannungen induziert. Die Selbstinduktion der Erregerwickelung ist hier ein notwendiges Uebel, da sie von dem zur motorischen Wirkung erforderlichen Magnetfelde herrührt. Man kann sie dadurch in mäßigen Grenzen halten, daß man den Motor mit geringem magnetischen Widerstande, besonders mit möglichst kleinem Luftspalte baut.

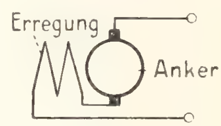


Fig. 58.

Die Selbstinduktion des Ankers läßt sich dagegen dadurch bis auf ein geringes, der Streuung entsprechendes Maß verkleinern, daß man die Maschine zur Vernichtung des Ankerfeldes mit einer Kompensationswickelung versieht, die genau so wie bei einer kompensierten Gleichstrommaschine in Figur 29 angeordnet ist, und ebenfalls vom Ankerstrome durchflossen wird. Die Schaltung eines solchen kompensierten Einphasenserienmotors zeigt Figur 59 in schematischer Form. Die Bauart eines Stators für eine Vollbahnlokomotive ist aus Figur 60 zu erkennen. Die Kompensationswickelung ist über den ganzen Umfang ausgebreitet, um möglichst vollständige Vernichtung des Ankerfeldes zu erzielen, die unterhalb liegenden Erregerspulen enthalten

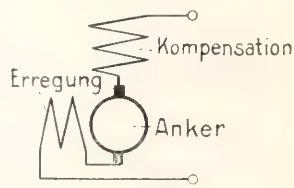


Fig. 59.

dagegen nur relativ wenig Windungen, damit ihre Selbstinduktion recht klein bleibt.

Während man bei einer Gleichstrommaschine das Ankerfeld nur dadurch bei allen Belastungen vernichten kann, daß man den Ankerstrom selbst durch die Kompensationswickelung führt, sind bei Wechsel-

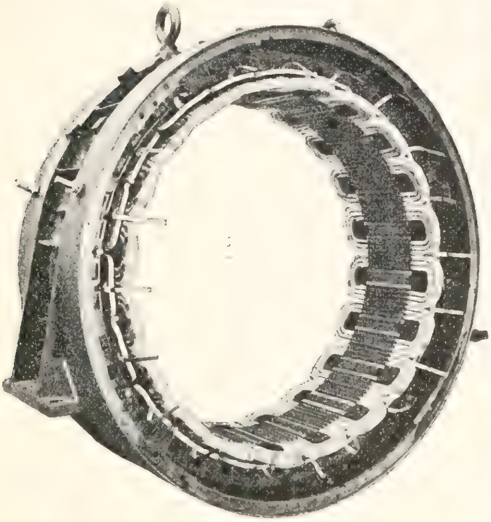


Fig. 60.

strombetrieb noch andere Möglichkeiten vorhanden. Da nämlich das Ankerfeld ein im Takte des Stromes pulsierendes Wechselfeld ist, so wirkt es stark induzierend auf die Kompensationswickelung ein. Schließt man diese nach Figur 61 einfach kurz, so werden in ihr so starke Ströme induziert, daß das Ankerfeld selbst bis auf einen geringen Restbetrag ausgeblasen wird. In der Tat kann nach dem Induktionsgesetze Gl. (1) kein Wechselfeld in einer Wickelung bestehen, wenn die erzeugte Spannung durch Kurzschluß zwangsweise auf Null gebracht wird. Da natürlich stets Streuspannungen und Ohmscher Widerstand vorhanden sind, so wird der Kurzschluß nie ganz ideal sein.

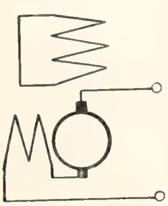


Fig. 61.

Man ist bei Wechselstrom auch nicht darauf angewiesen, den Ankerstrom dadurch zu erzeugen, daß man dem Anker seine Spannung direkt durch Leitung zuführt. Mit demselben Erfolge kann man die äußere Spannung nach Figur 62 der Kompensationswickelung direkt zuführen, die ja mit dem Anker transformatorisch gekoppelt ist, und die die Arbeitsströme in ihm alsdann durch Induktion erzeugt. Ein derartiger Motor mit kurzgeschlossenen Ankerbürsten, ein sogenannter **Repulsionsmotor**, ist besonders geeignet für den Betrieb mit Hochspannung, da diese hier mit den empfindlichen rotierenden Teilen in gar keine Berührung kommt. Anstatt nach Figur 62 eine Erregerwickelung und eine Kompensationswickelung

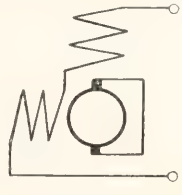


Fig. 62.

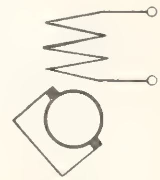


Fig. 63.

auf dem Stator anzuordnen, welch letztere auch **Ständerarbeitswickelung** genannt wird, da sie zur induktiven Uebertragung der elektrischen Arbeit auf den Rotor dient, kann man auch beide zu einer schräg gegen die Bürstenachse geneigten Wickelung vereinigen. Diese Repulsionsmotoren, deren Schaltschema Figur 63 zeigt, sind besonders einfach im elektrischen Aufbau. Sie können durch einfache Bürstenverdrehung bequem reguliert werden, da sich hierdurch das Maß ändert, mit dem die Statorwickelung einerseits zur Erregung des Magnetfeldes senkrecht zur Bürstenachse, und andererseits zur Uebertragung von Arbeitsspannung auf den Rotor in Richtung der Bürstenachse dient.

Da es für die Bildung des Drehmomentes im Magnetfelde gleichgültig ist, auf welche Weise die wirksamen Ankerströme erzeugt werden, so ist es auch möglich, sie zum Teil durch direkte Zuführung der Spannung zu den Ankerbürsten, zum Teil durch Induktion vom Stator her zu entwickeln. Ein solcher **doppelt gespeister Einphasenmotor**, der auch **Serien-Repulsionsmotor** genannt wird, ist in Figur 64 schematisch

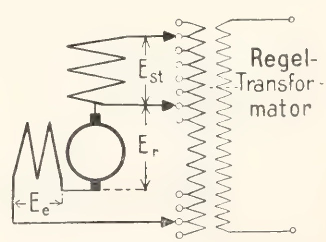


Fig. 64.

dargestellt. Von einem äußeren Transformator aus wird sowohl den Rotorbürsten als auch der Statorarbeitswickelung Spannung zugeführt. Die Erregerwickelung kann, wie hier gezeichnet, im Ankerstromkreis liegen, sie kann aber ebensogut auch vom Statorstrom oder vom primären Trans-

formatorstrom gespeist werden; stets soll sie ein Magnetfeld erzeugen, das möglichst dieselbe Phase wie der Ankerstrom besitzt, damit das nützliche Drehmoment möglichst groß wird.

Die Drehzahl eines Wechselstrommotors ist genau wie beim Gleichstrommotor dadurch bestimmt, daß die im Erregerfelde nach Gl. (5) durch Rotation induzierte Spannung der von außen zugeführten Spannung das Gleichgewicht halten muß. Die den Ankerleitern zugeführte Spannung setzt sich aber hier aus der Ankerspannung E_r an den Kollektorbürsten und der von der Statorarbeitswickelung durch Induktion übertragenen Spannung E_{st} zusammen, die ja beide auf dieselben Ankerleiter wirken. Enthält die Statorwickelung eine andere Windungszahl als der Anker, was bei allen diesen Motoren mit induktiver Beeinflussung des Ankers ohne weiteres zuläsig ist, so bedeutet E_{st} die auf die Zahl der Rotorwindungen treffende Statorspannung. Das Erregerfeld Φ des Wechselstrommotors, oder besser seine wirksame Komponente in Phase mit der Ankerspannung ist direkt proportional der Spannung an der Erregerwickelung E_e. Die Drehzahl ist daher bestimmt durch

$$n = N \frac{E_r + E_{st}}{E_e} \qquad (13)$$

N bedeutet dabei eine Konstante, die gleich der synchronen, der Wechselstromfrequenz entsprechenden Drehzahl nach Gl (11) ist, wenn auch die Erregerspannung E_e auf die Rotorwindungszahl reduziert wird.

Die Geschwindigkeitsregelung der Wechselstrom-Kollektormotoren wird bei kleineren Repulsionsmotoren meist durch Bürstenverschiebung, bei allen anderen durchweg durch Reguliertransformatoren mit variabler Spannung vorgenommen. In Figur 64 ist angedeutet, wie die Spannungsregelung durch Anzapfungen an der Sekundärwickelung des Transformators, die verschiedenen Spannungsstufen entsprechen, ermöglicht wird. Es ist dabei nach dem eben Gesagten gleichgültig für die Drehzahlregelung, mit welcher Verteilung auf Stator und Rotor man die Aenderung der Spannungen vornimmt, wenn nur die Summe von Stator- und Rotorspannung im gewünschten Maße geändert wird. Selbstverständlich kann man auch, wie bei Gleichstrommotoren, die Veränderung des Erregerfeldes zur Geschwindigkeitsregelung heranziehen, doch wird dieses allein nur selten angewandt, da die Drehzahl der Feldstärke verkehrt, der Ankerspannung aber direkt proportional ist und daher im letzteren Falle eine bequemer beherrschbare Regelung ergibt. In allen Fällen besitzt man bei Wechselstrom den Vorzug, verlustlos arbeitende Regeltransformatoren anzuwenden ohne mit energieverzehrenden Regelwiderständen arbeiten zu müssen.

Wenn man die Erregerwickelung des Motors im Nebenschluß zur Ankerwickelung schaltet, so erhält man keinen brauchbaren Motor. Der Erregerstrom und damit das Magnetfeld besitzt dann nämlich wegen seiner starken Selbstinduktion eine Phasenverschiebung von fast 90° gegen den Ankerstrom, so daß sich kein kräftiges nützliches Drehmoment ausbilden kann.

Wechselstrom-Kollektormaschinen neigen in sehr viel stärkerem Maße als Gleichstrommaschinen zur Funkenbildung am Kollektor. Dies rührt daher, daß, nach Figur 65,

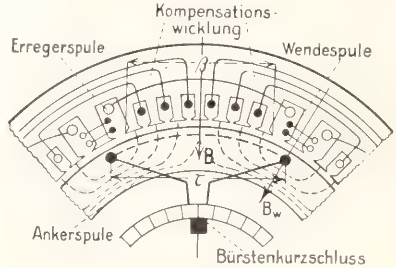


Fig. 65.

die den Stator mit seiner Bewicklung im Querschnitt zeigt, die von den Kollektorbürsten kurzgeschlossenen Ankerspulen stets vom vollen wechselnden Magnetfelde durchsetzt werden, das in ihnen natürlich starke Spannungen und Ströme induziert, die die Schleiffläche der Kohlebürsten zum Glühen bringen können. Man hält diese sehr schädlichen Kurzschlußströme dadurch in Grenzen, daß man sehr harte Kohlebürsten mit hohem Uebergangswiderstand verwendet, und daß man die Frequenz des Wechselstromes und den Kraftfluß jedes Poles sehr gering hält. Als Frequenz für Einphasenbahnen ist aus diesem Grunde $16^2/_3$ Perioden pro Sekunde üblich geworden. Die Spannung zwischen benachbarten Kollektorlamellen, die sich daraus für jede Ankerwindung nach Gl. (9) bestimmt, darf zum funkenfreien Laufen nicht mehr als etwa 3 Volt betragen. Vielfach hat man auch Verbindungen mit erhöhtem Widerstande zwischen Ankerwickelung und Kollektorlamellen eingeschaltet, um die Kurzschlußströme zu schwächen. Eine weitergehende Vernichtung dieser Transformator-Kurzschlußspannung ist während des Anlaufens der Motoren nicht möglich.

Besitzt der Anker jedoch erhebliche Geschwindigkeit, dann kann man, wie Figur 65 ebenfalls zeigt, durch Wendefelder, die in derselben Art wie bei Gleichstrommaschinen die Seiten der kommutierenden Kurzschlußspulen beeinflussen, Zusatzspannungen in ihnen durch Rotation

induzieren lassen, die bei passender Bemessung die schädlichen Transformatorspannungen gerade aufheben. Ihre Größe ergibt sich aus Gl. (2), die man zur Bestimmung des Wendefeldes für völlige Funkenvernichtung mit Gl. (9) zu kombinieren hat. Führt man darin anstatt der Umfangsgeschwindigkeit und Frequenz wieder die wirkliche Drehzahl n der Maschine ein, und die synchrone Drehzahl N, so muß man ein Wendefeld anwenden von der Stärke

$$B_w = \frac{\pi}{2} \frac{\beta}{\tau} \frac{N}{n} B \qquad (14)$$

wobei die Bezeichnungen der Figur 65 gelten. Das Wendefeld müßte also bei niederen Drehzahlen n sehr stark sein, was wegen der Eisensättigung nicht möglich ist, bei hohen muß man es schwächer und schwächer machen.

Da die Transformatorspannung zwischen den Lamellen vom pulsierenden Erregerfelde durch Induktion erzeugt wird, so eilt sie diesem in der zeitlichen Phase um 90° nach. Das Wendefeld in den Kommutierungszonen das durch Bewegung der Leiter in jedem Augenblicke Spannungen zur richtigen Unterdrückung der Transformatorspannung erzeugen soll, muß daher nicht nur die Größe nach Gl. (14) besitzen, sondern es muß auch zeitlich um 90° gegen das Hauptfeld phasenverschoben sein. Man erreicht dies häufig dadurch, daß man die Bewickelung der Wendepole nach dem Schema der Figur 66 an einen Bruchteil der Motor-

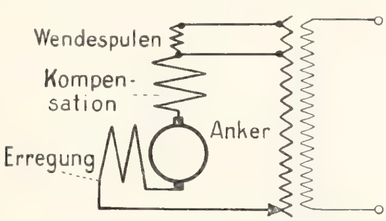


Fig. 66.

spannung am speisenden Transformator schließt. Wegen ihrer großen Selbstinduktion führt die Wendespule dann um 90° phasenverschobenen Strom, während die Erregerwickelung des Motors von dem der Spannung fast phasengleichen Ankerstrom durchflossen wird.

Doppeltgespeiste Motoren nach Figur 64 und auch Repulsionsmotoren bilden ganz von selbst ein phasensenkrechtes Feld aus, da bei ihnen die ganze Statorarbeitswickelung von einem Teil der Motorspannung gespeist wird. Da dieses Feld räumlich in Richtung der Bürstenachse liegt und daher auch in den Kommutierungszonen vorhanden ist, so kann es zur Funkenvernichtung herangezogen werden, indem man ihm durch Abgreifen passender Teilspannungen am Transformator die erforderliche Stärke gibt. Das Feld erstreckt sich dann als ausgebreitetes Querfeld über die Wendezonen hinaus auf den ganzen Umfang, was belanglos für die Kommutierung ist.

Außer der Transformator-Kurzschlußspannung tritt in Wechselstrommotoren genau wie bei Gleichstrommaschinen noch eine Spannung unter den Kollektorbürsten auf, die von der reinen Stromwendung herrührt, die in den Ankerleitern beim Passieren der Bürsten auftritt. Bei großen Motoren für niedrige Frequenz spielt sie sogar eine sehr wesentliche Rolle. Man vernichtet diese Stromwendespannung durch die gleichen Wendepole, in denen man noch ein Zusatzfeld erzeugt, das in jedem Momente proportional dem Ankerstrom ist und dem Ankerfelde entgegengerichtet ist; dies Wechselfeld ist also zeitlich in Phase mit dem Ankerstrom, so daß man es, ganz wie bei Gleichstrom, in Serie vom Ankerstrom aus erregen lassen kann. Zur vollkommenen Funkenunterdrückung muß man ein gesamtes Wendefeld hervorrufen, das sich aus beiden Teilen zusammensetzt, so daß seine Phase gegen den Ankerstrom zeitlich nacheilt, während seine Größe sowohl von der Stärke des Ankerstromes als auch von der Drehzahl des Ankers abhängt. Wegen dieser komplizierten Abhängigkeiten stellt man meistens das richtige Wendefeld nur für wenige Betriebszustände ein und dimensioniert die Maschine mit so geringer Kollektor-Lamellenspannung, daß die Bürsten auch bei erheblichen Abweichungen von diesen Zuständen noch funkenfrei laufen.

Wechselstrom-Kollektormaschinen mit ausgebreitetem Querfelde lassen sich so betreiben, daß nicht nur die Selbstinduktion des Ankerfeldes, sondern auch die der Erregerwickelung aufgehoben wird. Man braucht dazu nur den Magnetisierungsstrom anstatt in eine besondere Statorwickelung, gemäß Figur 67 durch besondere

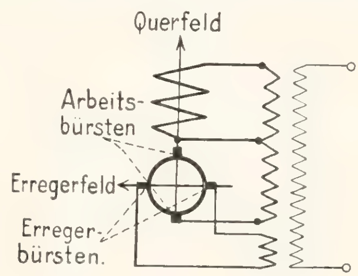


Fig. 67.

Erregerbürsten in den Anker hineinzuleiten. Der Erregerstrom, der aus einer besonderen Transformatorwickelung entnommen werden kann, lagert sich in der Ankerwickelung über den vorhandenen Arbeitsstrom, ohne daß sich beide stören; er erzeugt hier vom Anker aus ein stillstehendes Magnetfeld in Richtung seiner Bürstenachse, das mit den stromdurchflossenen Leitern der Statorwickelung das mechanische Drehmoment bildet.

Genau so wie in einer stillstehenden Erregerwickelung auf dem Stator wird vom Erregerfelde auch im bewegten Rotor in Richtung der Achse der Erregerbürsten eine starke induktive, also 90⁰ phasenverschobene Spannung induziert. Gleichzeitig läuft der Anker aber in dem um 90⁰ phasenverschobenen Querfelde, das von der Statorarbeitswickelung erzeugt wird und das zwischen den Erregerbürsten durch Rotation eine um ebendieselben 90⁰ phasenverschobene Spannung hervorruft. Bei passend eingestellter Stärke des Querfeldes heben sich daher die von beiden Feldern durch Induktion und Rotation erzeugten Spannungen auf, so daß der Erregerkreis selbstinduktionsfrei wird und dem Strom nur noch Ohmschen Widerstand bietet, wodurch alle Ströme in gleiche Phase mit der Spannung kommen. Ein derartiger phasenkompensierter Motor entnimmt dem Netz keinen Magnetisierungsstrom mehr, sondern arbeitet mit dem Leistungsfaktor 1. Da der Erregerstromkreis keine Selbstinduktion enthält, so kann man ihn mit seinem Transformator ebensogut in Nebenschluß wie in Serie zu den Arbeitsstromkreisen von Stator und Rotor schalten. Der phasenkompensierte einphasige Nebenschlußmotor besitzt eine von der Belastung fast unabhängige Drehzahl, die durch Regulieren der Arbeits- oder Erregerspannungen beliebig eingestellt werden kann.

3d) Drehstrom-Kollektormotoren. Bei allen Motoren mit ausgebreitetem phasenverschobenen Querfelde entsteht durch die gemeinsame Wirkung mit dem Erregerfelde ein resultierendes Drehfeld in der Maschine, weil sich zwei räumlich und zeitlich um 90⁰ versetzte Felder stets zu einem mehr oder minder gleichmäßig kreisenden Felde zusammensetzen. In diesem Drehfelde rotiert der Anker und läßt sich durch passende Einstellung seiner Spannungen in der Geschwindigkeit regeln. Es muß daher auch möglich sein, einen asynchronen Drehstrommotor, der ein vollkommenes Drehfeld besitzt, dadurch in seiner Geschwindigkeit zu regeln, daß man nicht einen Kurzschlußrotor, sondern einen Kollektoranker in ihm laufen läßt. Derartigen Drehstrom-Kollektormotoren führt man, wie nach Figur 68, durch 3 gleichmäßig über jedes Polpaar verteilte Bürsten Drehstrom von außen zu; er verteilt sich wie in einer gewöhnlichen Dreieckswickelung nach Fig. 55 über die Rotorleiter und erzeugt daher eine reguläre mehrphasige Stromverteilung am Ankerumfange, die der in Figur 51 dargestellten gleicht. Da die Lage der Stromzuführungspunkte, nämlich der Bürsten, im Raume feststeht, so ist die Stromverteilung ganz unabhängig davon, ob der Anker rotiert oder nicht. Die Lage der Ströme im Stator und Rotor zueinander bleibt daher, trotz Stromwechsel und trotz Ankerdrehung, stets gleich, so daß ein dauernd gleichmäßiges Drehmoment zwischen Stator und Rotor zustande kommt. Figur 69 zeigt die Ansicht eines Drehstrom-Kollektormotors, der einen gewöhnlichen Drehstromstator und Gleichstromrotor besitzt.

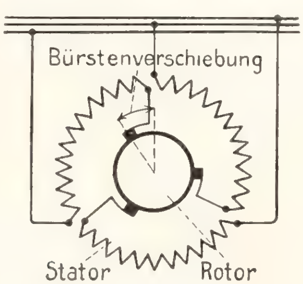
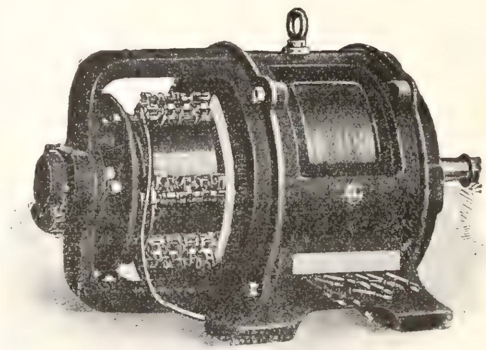


Fig. 68.


Fig. 69.

Bei dem in Figur 68 dargestellten Drehstrom-Serienmotor werden Stator- und Rotorleiter hintereinander vom Strom durchflossen. Stellt man die Bürsten direkt in die Achsen der Statorwickelung, so wirken sich die Stromverteilungen des Rotors und des Stators genau entgegen, so daß kein Magnetfeld entsteht. Würde man die Rotorströme schwächen, so entstände ein Feld in Richtung der Statorströme und umgekehrt. Verschiebt man die Bürsten jedoch um ein gewisses Maß, so heben sich die Stromsysteme ebenfalls nicht mehr ganz auf; ihre räumliche Differenz erzeugt vielmehr ein Magnetfeld, das nach Figur 70 in jedem Momente räumlich nahezu senkrecht auf den Stromverteilungen selbst steht und daher ein kräftiges Drehmoment auf diese ausübt. Die Stärke dieses Drehfeldes ist

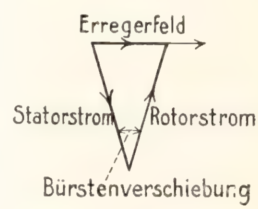


Fig. 70.

der Stromstärke des Motors direkt proportional und kann durch Verändern des Bürstenverschiebungswinkels überdies bequem reguliert werden. Die Drehzahlcharakteristik in Abhängigkeit von der Stromstärke oder der Belastung des regulierbaren Drehstrom-Serienmotors ist für verschiedene Bürstenwinkel in Figur 71 dargestellt, sie ist von der des Asynchronmotors nach Figur 54 prinzipiell verschieden.

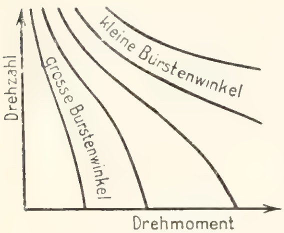


Fig. 71.

Auch für den Drehstrom-Kollektormotor läßt sich eine einfache allgemeine Beziehung zwischen den Spannungen und der Drehzahl angeben. Wenn der Kollektoranker sich synchron, also mit der Geschwindigkeit des Drehfeldes selbst bewegt, was natürlich nur bei passender Einstellung geschieht, so entsteht genau wie beim Asynchronmotor keine Spannung im Rotor, weil kein Kraftlinienschnitt zwischen Feld und Leitern vorhanden ist. Weicht die Rotorgeschwindigkeit von der Drehfeldgeschwindigkeit nach oben oder unten ab, so entstehen Spannungen, die der Abweichung proportional sind und bei Stillstand des Rotors an Größe gleich der Statorspannung werden, sofern man sie auf gleiche Windungszahlen bezieht. Jeder Tourenzahl entspricht daher ein bestimmtes Spannungsverhältnis, und umgekehrt, nach der Beziehung

$$n = N\left(1 - \frac{E_r}{E_{st}}\right) \qquad (15)$$

Beim Serienmotor können sich die Spannungen im Rotor und Stator frei einstellen, nur ihre Summe ist stets gleich der Netzspannung. Die Drehzahl hängt daher stark vom Belastungsstrome ab. Wünscht man sie unabhängig von der Belastung des Motors möglichst konstant zu halten, so muß man nach Gl. (15) dem Rotor und Stator fest gegebene Spannungen aus dem Netze getrennt zuführen. Bei diesem Drehstrom-Nebenschlußmotor, dessen Schaltung in Figur 72 dargestellt ist, liegt die Statorwickelung wie beim Asynchronmotor am Netz, während die Rotorbürsten vermittels eines regelbaren Drehstromtransformators mit beliebig einstellbarer Spannung gespeist werden. Der Rotorspannung 0 entspricht nach Gl. (15) der Synchronismus; reguliert man an den Kontakten auf größere Spannung, so sinkt die Drehzahl, geht man auf negative Spannung über, etwa durch Umschaltung des Transformators, so steigt sie über den Synchronismus. Belastet man den Motor mechanisch, so sinkt seine Drehzahl gegenüber dem Leerlaufe ein wenig, wegen der Spannungsverluste in allen Leitungen; Figur 73 zeigt seine Tourencharakteristiken für verschiedene Einstellungen des Regeltransformators.

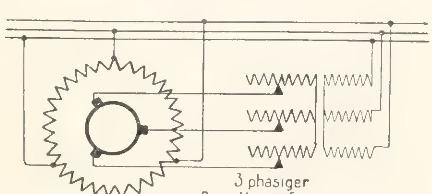


Fig. 72.

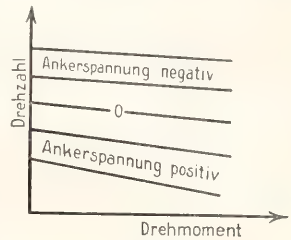


Fig. 73.

Da die Statorwickelung des Nebenschlußmotors direkt an der Netzspannung liegt, so arbeitet er mit stets konstantem Magnetfelde, das ja von ihr nach Gleichung (12) bestimmt wird. Der Magnetisierungsstrom fließt gemeinsam im Stator und Rotor. Wünscht man bei Drehstrom-Kollektormotoren die Vernichtung der induktiven Erregerspannungen und damit Phasenkompensation des Netzstromes zu erhalten, so muß man wie beim Einphasenmotor dafür sorgen, daß im Rotor eine Zusatzspannung induziert wird, die gegenüber seiner Arbeitsspannung zeitlich um 90° phasenverschoben ist. Beim Nebenschlußmotor erzielt man das durch eine geringfügige Verdrehung der Kollektorbürsten aus den Statorachsen heraus, wodurch vom Drehfelde eine phasenverschobene Spannung erzeugt wird. Anstatt die Bürsten zu verstellen, kann man auch die Phase ihrer Ströme innerhalb des Regeltransformators irgendwie verändern. Beim Serienmotor erzeugt man die Zusatzspannung dadurch, daß man die Rotorwindungszahl etwas größer macht als die des Stators. Dadurch entsteht ein schwaches Zusatzfeld in Richtung der Rotorströme, das auf dem Erregerfelde nach Figur 70 senkrecht steht und somit eine um 90° phasenverschobene Spannungskomponente induziert, die die Selbstinduktionsspannungen im Motor aufhebt.

In den von den Kollektorbürsten jeweils kurzgeschlossenen Ankerspulen werden auch bei Drehstrommaschinen Spannungen durch das Drehfeld induziert, die die Bürsten zum Feuern bringen können. Während des Anlaufes der Maschine, besonders im Stillstande, sind die Spannungen am größten, sie verschwinden mit zunehmender Annäherung an den Synchronismus, da dann im Rotor überhaupt keine Spannungen mehr induziert werden. Ueber Synchronismus nehmen sie mit vertauschtem Vorzeichen wieder zu. Drehstrom-Kollektormaschinen, die erheblich außerhalb der syn-

chronen Drehzahl arbeiten, werden daher entweder sehr reichlich bemessen, oder sie werden mit Wendepolen versehen, die genau so wirken, wie bei Einphasen-Kollektormaschinen und auch hier zweckmäßig mit zur Verminderung der Stromwendespannung herangezogen werden.

Gegenüber den asynchronen Drehstrommotoren besitzen die Drehstrom-Kollektormotoren den Nachteil komplizierterer Bauart und größerer Empfindlichkeit des Kollektors. Dagegen haben sie den Vorteil der vollständigen Phasenkompensierung und der beliebigen Geschwindigkeitsregelung unter Vermeidung jeder Energievergeudung. Beim Arbeiten unter Synchronismus liefert der Rotor auch hier die nicht mechanisch ausgenutzte Schlupfenergie nach außen, sie wird aber nicht in Widerständen vernichtet, sondern der Stromquelle in Serie oder Nebenschluß wieder zugeführt. Diese Motoren werden daher für solche Antriebe verwandt, bei denen kein Gleichstrom zur Verfügung steht und Regulierbarkeit der Drehzahl Grundbedingung ist.

4. Umformer und Kaskadenmaschinen. Häufig liegt die Aufgabe vor, Wechselstrom in Gleichstrom umzuwandeln oder umgekehrt. Man will z. B. eine elektrische Bahn oder ein Beleuchtungsnetz mit Gleichstrom speisen, will jedoch die Energieübertragung von einer weit entfernten Wasserkraftzentrale mit hochgespanntem Drehstrom bewirken. Das nächstliegende ist dann, einen Gleichstromgenerator von einem Drehstrommotor aus anzutreiben. Ein solcher Motorgenerator ist in Figur 74 schematisch dargestellt,

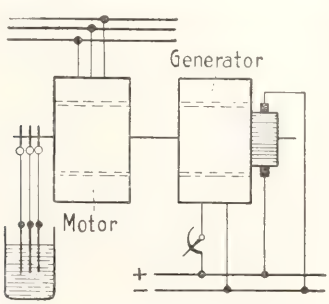


Fig. 74.

wobei der Uebersichtlichkeit wegen nur die Umrandungen der Maschinen und die Art der Stromausführungen, aber nicht ihre Wickelungen gezeichnet sind, die von den früher beschriebenen nicht abweichen.

Diese Doppelmaschinen sind zwar sehr betriebssicher, aber teuer, man kann sie jedoch nach Figur 75 zu einer einzigen Maschine, einem Einankerumformer vereinigen. Dazu braucht man nur für jedes Polpaar drei um 120° versetzte Kollektorlamellen der Gleichstrommaschine an 3 Schleifringe anzuschließen und diese vom Drehstromnetz aus zu speisen. Da in der rotierenden Gleichstromwickelung von vornherein Wechselspannungen induziert werden, die erst durch den Kollektor in gleichgerichtete verwandelt werden, so kann jede Gleichstrommaschine mit Schleifringanschlüssen Wechselstrom abgeben oder aufnehmen, sie läuft dann als gewöhnliche Synchronmaschine. Einankerumformer arbeiten daher gleichzeitig als Wechselstrom-Synchronmotoren und als Gleichstromgeneratoren. In der Ankerwickelung überlagern sich die beiderseitigen Ströme, sie wirken sich dabei entgegen, und heben sich zum großen Teil auf so daß nur geringe Stromwärmeverluste entstehen. In jedem Ankerstab bleibt im Mittel nur ein geringer Reststrom bestehen, der ein kleines Drehmoment erzeugt, das den Umformer im Laufen hält.

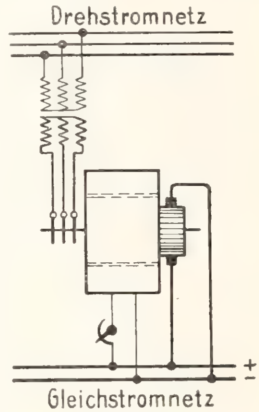


Fig. 75.

Da die Wechselstrom- und Gleichstromspannungen in derselben Wickelung erzeugt werden, so steht ihre Größe in einem festen Verhältnis, das bei Anwendung von Drehstrom etwa 0,60 beträgt. Wenn die Spannung im Drehstromnetz konstant bleibt, so ist es daher nicht möglich, die Gleichspannung zu regulieren. Durch Veränderung der Gleichstromerregung des Magnetfeldes würde man nur bewirken, daß ein magnetisierender oder entmagnetisierender Wechselstrom in die Maschine flösse, der das Feld wieder auf seine nach Gl. (12) der Spannung entsprechende Stärke brächte. Man kann also durch Einstellen der Erregung nur den Magnetisierungsstrom und damit den Leistungsfaktor der Drehstromseite beliebig regeln und auch auf dem Werte 1 halten. Zur Regulierung der Gleichspannung verwendet man entweder einen Zusatztransformator, meist einen Drehtransformator, auf der Wechselstromseite, oder man läßt den Gleichstrom oder Wechselstrom, sowie er aus der Maschine kommt, eine besondere Zusatzdynamo in Serie durchfließen, die eine regelbare Spannung zur Maschinenspannung hinzufügt.

Ein Maschinenaggregat, das in seiner Wirkung und seinen Eigenschaften zwischen dem Motorgenerator und dem Einankerumformer steht, ist der Kaskadenumformer nach Figur 76, der ebenfalls zur Umwandlung von Drehstrom in Gleichstrom dient. Er besteht aus einem asynchronen Motor, der

sich aber nur mit halber synchroner Tourenzahl dreht, und aus einem Einankerumformer mit gleicher Polzahl auf gleicher Welle. Im Rotor des asynchronen Teils wird dann

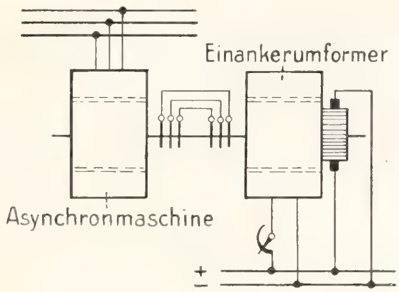


Fig. 76.

eine Schlupfspannung von halber Größe induziert, die auch nur die halbe Frequenz besitzt, wie die des Netzes. Die vom asynchronen Stator dem Drehstromnetze entnommene Energie wird also zur Hälfte als Schlupfenergie elektrisch wieder frei, sie wird dem Einankerumformer zugeführt und dort in Gleichstrom umgesetzt. Die andere Hälfte setzt sich in mechanische Drehungsenergie des Rotors um, der die zweite Maschine als Gleichstromgenerator antreibt. Die Umformer- und Generatorwirkungen überlagern sich, so daß der Kollektor die gesamte, dem Drehstromnetze entnommene Energie wieder an das Gleichstromnetz weitergibt. Da hier in der Gleichstrommaschine nur die halbe Netzfrequenz in Gleichstrom umgeformt wird, so kann man die Zahl der Magnetpole erheblich geringer wählen als beim reinen Einankerumformer, was Vorteile in bezug auf funkenfreien Lauf und Pendelsicherheit bietet.

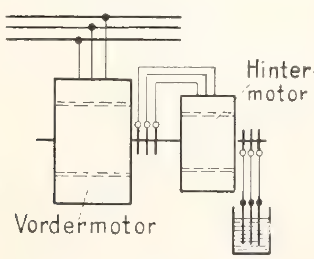


Fig. 77.

Das Prinzip der Kaskadenschaltung, die Schlüpfungsströme eines asynchronen Drehstrommotors weiter zu verwenden, ist nicht nur für Umformer, sondern auch für rein motorische Betriebe wertvoll. So kann man nach Figur 77 durch Kaskadierung zweier Asynchronmotoren ein besonders langsam laufendes Maschinenaggregat erhalten. Der Vordermotor läuft untersynchron, seine Schlüpfung ist so groß, daß die Schlüpfungsströme den Hintermotor, dessen Rotor im Betriebe kurzgeschlossen ist, gerade zum fast synchronen Laufen bringen. Die Drehzahl der Kaskade wird daher durch die Summe der Polzahlen beider Motoren bestimmt. Anstatt einen langsamlaufenden Motor mit vielen Polen zu bauen, kann man also die Pole auf zwei Kaskadenmotoren verteilen. Man gewinnt dabei den Vorteil, jeden Motor auch noch für sich allein mit entsprechend höherer Drehzahl laufen lassen zu können, so daß man mehrere Geschwindigkeitsstufen zur Wahl hat.

Eine bequemere Geschwindigkeitsregelung, bei der jede Umschaltung fortfällt und die nicht nur einzelne Stufen ergibt, sondern in einem großen Bereiche ganz stetig erfolgt, gewinnt man durch die Kollektorkaskaden, bei denen man Asynchronmotoren mit Kollektormaschinen kaskadiert. In Figur 78 ist zum Beispiel

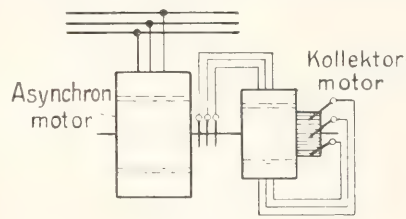


Fig. 78.

dargestellt, wie die Schlüpfungsströme des Vordermotors einem Drehstrom-Kollektormotor zugeführt werden, der sie in mechanische Leistung umwandelt. Da der Kollektormotor nur die Schlüpfungsenergie erhält, die der gewünschten Abweichung des asynchronen Vordermotors von der synchronen Drehzahl entspricht, also dem Regulierbereiche, so braucht er trotz großer Leistung des Gesamtaggregates nur geringe Größe zu besitzen. Die Kosten einer Kollektorkaskade sind daher wesentlich geringer, als wenn man einen einfachen Drehstromkollektormotor für die ganze Leistung anwenden würde. Sie wird deshalb verwendet, wenn man Drehstrommotoren eine beschränkte Tourenregelung, etwa von der synchronen Drehzahl bis 40% darunter verschaffen will. Da die Steuerung des Aggregates vom Kollektormotor aus geschieht, so besitzt es je nach dessen Schaltung Serien- oder Nebenschlußcharakter.

Bei allen Kaskadenschaltungen wird die im Asynchronmotor bei verminderter Geschwindigkeit nicht ausgenutzte Energie, die als elektrische Schlupfenergie im Rotor wieder frei wird, nicht in einem äußeren Schlupfwiderstande vernichtet, sondern irgendwie nutzbar verwertet. Anstatt sie

einem Kollektormotor zuzuführen, kann man sie auch in einer Gleichstromkaskade nach Figur 79 durch einen Einankerumformer in Gleichstrom verwandeln und diesen

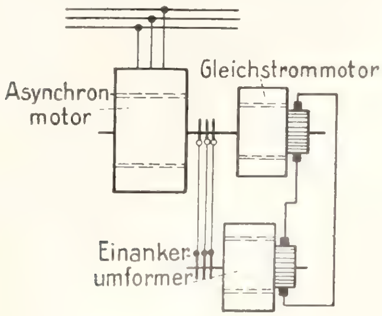


Fig. 79.

einem mit dem Vordermotor gekuppelten Gleichstromhintermotor zuführen. Der Einankerumformer läuft mit niedriger Drehzahl, die der jeweiligen Schlupffrequenz des Asynchronmotors entspricht. Die Geschwindigkeit des Aggregates läßt sich durch Feldregelung des Gleichstrommotors beherrschen.

Schließlich kann man die Schlüpfungsströme des Vordermotors, die ja niedrige Frequenz besitzen, auch durch einen Frequenzwandler auf die Frequenz des Netzes umformen und diesem wieder zuführen, was in Figur 80 dargestellt ist. Die Um-

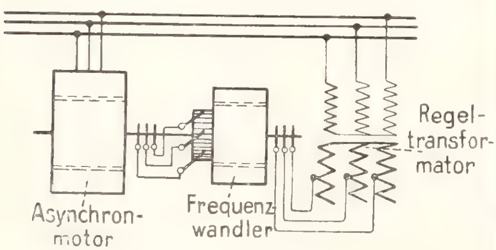


Fig. 80.

wandlung der Frequenz geschieht in einem Einankerumformer, der aber nicht wie früher synchron zur Frequenz der Ströme an seinen Schleifringen läuft, und dabei am Kollektor Gleichstrom liefert, sondern der mit geringerer Geschwindigkeit angetrieben wird. Sein im Rotor umlaufendes Drehfeld besitzt daher im Raume eine geringe Drehgeschwindigkeit, die der Differenz der synchronen und der mechanischen Geschwindigkeit entspricht. Dieser Differenz entspricht auch die Frequenz, die man an seinem Kollektor durch drei Drehstrombürsten abnehmen kann, um sie in den Rotor des Vordermotors einzuführen. Die Geschwindigkeitsregelung geschieht durch Spannungseinstellung an einem im Kreise des umgeformten Schlupfstromes liegenden Transformator, durch den die Rotorspannung des Asynchronmotors und daher nach Gl. (15) seine Drehzahl bestimmt wird.

Bei allen Kollektorkaskaden läßt sich die Phasenverschiebung des asynchronen Vordermotors dadurch kompensieren, daß man die Kollektormaschine durch geeignete Einstellung ihrer Bürstenwinkel, Windungszahlen oder Gleichstromerregung nicht nur auf den Leistungsfaktor 1 bringt, sondern sie darüber hinaus zur Abgabe von Magnetisierungsstrom veranlaßt, der alsdann in den Rotor des Vordermotors fließt und dessen Felderregung übernimmt. Sein Stator entnimmt dann dem Netze nur noch reinen Arbeitsstrom, so daß er den Leistungsfaktor 1 besitzt.

5. Energieverluste. Mißt man bei einer Dynamomaschine beliebiger Art einerseits die ihr zugeführte mechanische Leistung und andererseits die von ihr erzeugte und nach außen abgegebene elektrische Leistung, so findet man, daß nicht alle mechanische Energie nutzbar in elektrische umgewandelt wird. Ein Teil der Energie bleibt vielmehr in der Maschine selbst als Verlust stecken, so daß ihr Wirkungsgrad nie mehr als etwa 85 bis 95% beträgt, wobei der untere Wert für mittlere, der obere für große Maschinen gilt.

In den Gleitlagern, von denen die Welle der Maschine getragen wird, und unter den Kollektor- oder Schleifringbürsten treten mechanische Reibungsverluste auf; außerdem bringt der sich drehende Rotor ziemlich große Luftmengen in Bewegung, deren Zirkulationsarbeit verloren geht. Alle diese mechanischen Verluste sind stets vorhanden, wenn die Maschine überhaupt im Betrieb ist, sie sind aber unabhängig von der Größe ihrer Belastung.

In jedem stromdurchflossenen Leiter treten ferner elektrische Verluste auf, die von seinem Leitungswiderstande herrühren und diesem, sowie dem Quadrate der Stromstärke proportional sind. Beim Durchfluß von Wechselstrom erscheint der Widerstand aller Leiter, die in Nuten eingebettet sind, dadurch erheblich verstärkt, daß der Strom von dem selbst erzeugten Streufelde nach der Außenseite der Nuten gedrängt wird und daher in Wirklichkeit nur einen kleineren Querschnitt durchfließt, als es ein Gleichstrom mit gleichmäßiger Verteilung der Stromdichte tut. Diese Stromverdrängung wird meistens merkbar bei Nuten von mehr als 2 bis 3 cm Tiefe. Alle Stromwärmeverluste im Anker sind von der Belastung der Maschine abhängig, sie werden bei Leerlauf verschwindend klein. In den Erregerwickelungen bewirkt der Magnetisierungsstrom meist Verluste von

konstanter Größe, sofern nämlich das Magnetfeld konstant gehalten wird.

Da sich nicht nur die wirksamen Kupferleiter, sondern auch die Eisenteile des Rotors, und bei Wechselstrommaschinen die des Stators im Magnetfelde bewegen oder von einem Wechselfelde durchsetzt werden, so werden auch hierin erhebliche Spannungen induziert. Würde man diese Teile aus massivem Eisen herstellen, so würden so starke Ströme darin erzeugt, daß die Wirkung der ganzen Maschine darunter leiden würde. Man unterteilt daher alle Eisenteile, durch die die Kraftlinien hindurchschneiden, senkrecht zu dieser Schnittrichtung und in Richtung der induzierten Spannung in dünne Blechscheiben, die gegeneinander durch aufgeklebtes Seidenpapier oder durch Lack isoliert sind. Es können sich dann keine Ströme in Richtung der Spannung ausbilden, sie werden vielmehr gezwungen, in jedem Blech einzeln und quer zu verlaufen, wobei sie durch den Leitungswiderstand der dünnen Bleche, die meist nur 0,5 mm dick sind, sehr geschwächt werden. Immerhin bewirken sie noch merkbare Wirbelstromverluste, deren Größe vom gesamten Eisenvolumen, von der Stärke des Magnetfeldes und von der Frequenz abhängt

Bei dem dauernden Wechsel der Richtung und der Größe des Magnetfeldes in jedem Eisenteilchen treten auch magnetische Hysteresisverluste auf. Sie entstehen dadurch, daß das magnetische Feld hinter der magnetisierenden Kraft stets um einen gewissen Wert zurückbleibt, so daß es allen Veränderungen nur wie unter der Wirkung einer Reibungskraft folgt. Auch diese Verluste hängen von der Feldstärke, der Frequenz und dem Eisenvolumen ab. Sie bilden mit den Wirbelstromverlusten gemeinsam die Eisenverluste der Maschine.

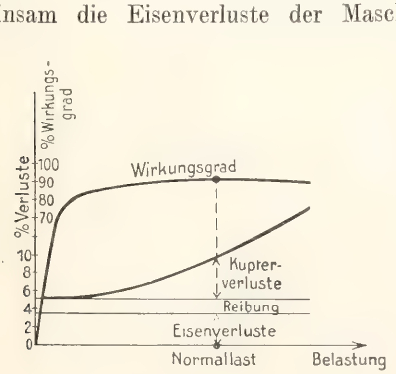


Fig. 81.

Bei fast allen Maschinen sind die Eisenverluste und die Reibungsverluste unabhängig von der Belastung, die Kupferverluste wachsen jedoch mit zunehmender Last an, so wie es in Figur 81 dargestellt ist. Der Wirkungsgrad der Maschinen, der das Verhältnis der abgegebenen zur aufgenommenen Leistung angibt, der also wesentlich durch die Verluste bestimmt wird, ist daher bei geringen Belastungen klein, er erreicht ein Maximum bei jener Last, bei der die veränderlichen Verluste den konstanten gleich geworden sind, um bei noch stärkerer Belastung wieder langsam zu sinken. Das Maximum legt man durch geeignete Bemessung der Maschine in ihren Hauptarbeitsbereich.

Da sich die mechanischen, elektrischen und magnetischen Energieverluste sämtlich in Wärme umsetzen, so wird jede Dynamomaschine, besonders wenn sie Strom liefert, heiß. Ihre Temperatur nimmt solange zu, bis ebensoviel Wärme durch Leitung, Strahlung und Konvektion an den äußeren Raum abgegeben wird, wie gerade in ihr erzeugt wird. Da fast alle heutigen Isoliermaterialien oberhalb einer gewissen Temperatur, die ca. 80 bis 100° beträgt, verderben und langsam verkohlen, so wird die Leistung, die jede Maschine dauernd abgeben kann, direkt durch die Güte ihrer Wärmeabfuhr begrenzt. Man begnügt sich daher nicht

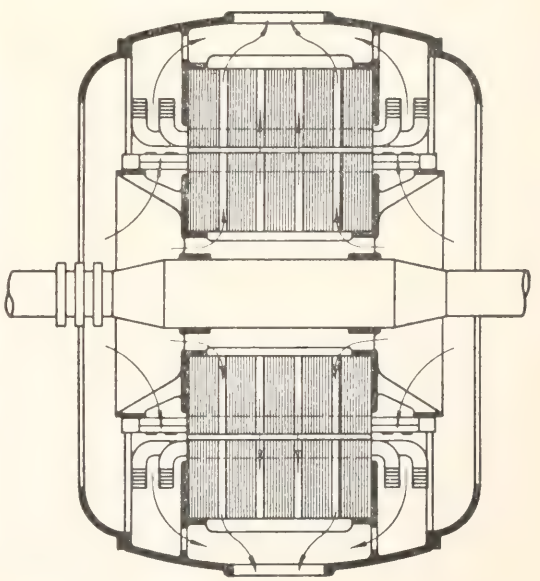


Fig. 82.

mehr wie früher mit der natürlichen Wärmeabgabe, sondern kühlt alle Dynamos durch energische Belüftung, besonders der Teile, in denen die Wärme entsteht, also des wirksamen Eisens und Kupfers.

In Figur 82 ist ein Längsschnitt durch einen Drehstrommotor gezeichnet, der

radiale Lüftung besitzt. Die Stator- und Rotorbleche sind in einzelne Pakete unterteilt und durch Stehbleche auseinander gehalten, die als Ventilatorschaufeln wirken. Sie schleudern die Luft, die sie nahe der Rotorwelle seitlich ansaugen, nach außen und pressen sie durch den Luftspalt und durch den Stator. Die kalte, in die Maschine eintretende Luft entnimmt dabei den Eisenblechen ihre Hysteresis- und Wirbelstromwärme und den Kupferdrähten ihre Stromwärme und transportiert sie von der Maschine fort in den umgebenden Raum.

Sehr schnellaufende Maschinen, besonders Turbogeneratoren für Dampfturbinenbetrieb können wegen ihrer hohen Geschwindigkeit aus elektrischen Gründen relativ kleine Abmessungen erhalten. Die Erzeugung starker Wärmemengen ist hier also auf einen sehr kleinen Raum konzentriert, so daß eine energische künstliche Lüftung unbedingt notwendig ist. In Figur 83

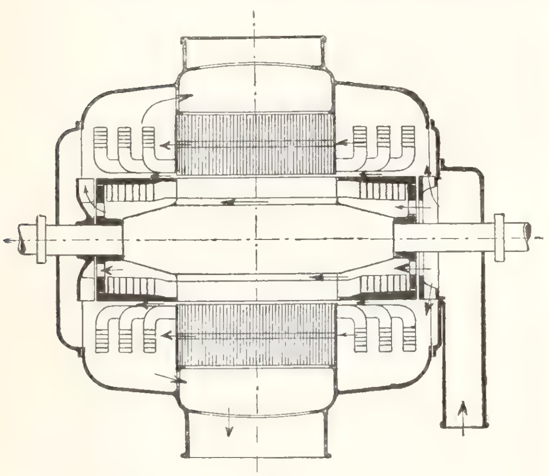


Fig. 83.

ist die hierfür geeignete Methode der achsialen Lüftung an einem Drehstrom-Turbogenerator dargestellt, bei der die Luft in dem ganz geschlossenen Maschinengehäuse in überall vorgeschriebenen Bahnen geführt wird. Zwei Ventilatoren an beiden Stirnseiten des schnell rotierenden Feldmagneten saugen die Kühlluft durch ein besonderes Rohr aus dem Freien an und saugen sie einerseits durch Kühlkanäle am Grunde der Rotornuten an der Rotorbewickelung vorbei, andererseits pressen sie einen zweiten Luftstrom quer durch die Statorstirnverbindungen und sodann durch zahlreiche Löcher in den Eisenblechen des Statorkörpers hindurch auf dessen andere Seite. Beide Luftströme vereinigen sich dort wieder und strömen durch einen Abzugskanal vom Maschinengehäuse nach außen. Durch energische achsiale oder radiale künstliche Kühlung hat man es erreicht, die Leistung von Dynamos auf ein vielfaches der früher erreichten Werte zu steigern.

In erster Linie ist die Leistung jeder Dynamo natürlich von ihrer Größe und ihrer Drehzahl abhängig. Die Stärke der Lüftung bestimmt nur die relative Größe der Verluste und daher die Werte der magnetischen Feldstärke und der elektrischen Stromdichte, die man ohne zu starke Erwärmung noch zulassen kann. Faßt man diesen Einfluß durch einen Faktor C zusammen, der dann nur von der Bauart der Maschine und ihrer Kühlung abhängig ist, so läßt sich die Leistung in allgemeiner Form durch den Ankerdurchmesser D, seine Eisenlänge l und seine Drehzahl n bestimmen. Die Spannung in jedem Leiter ist nach Gl. (2) proportional der Länge l und der Umfangsgeschwindigkeit des Ankers, die durch D . n gegeben ist. Der gesamte Strom aller Leiter zusammen ist andererseits proportional dem Ankerumfang oder ebenfalls seinem Durchmesser D. Die Gesamtleistung der Maschine, die sich aus den Werten von Strom mal Spannung aller Leiter zusammensetzt, ist daher

$$E . J = C . D^2 \, l \, n \qquad (16)$$

Die Leistungsziffer C liegt bei größeren Maschinen praktisch zwischen den Grenzen 1,5 und $4,5 . 10^{-6}$, wenn man die Dimensionen in cm, die Drehzahl pro Minute und die Leistung in Kilowatt mißt. Um bei gegebener Leistung eine möglichst kleine und billige Maschine zu bekommen, ist es wegen dieser Beziehung zweckmäßig, die Drehzahl so groß zu wählen, wie es mit Rücksicht auf die mechanische Festigkeit irgend möglich ist, sofern nicht äußere Bedingungen eine bestimmte Drehzahl festlegen. Man ist daher bestrebt, die Materialfestigkeit der Baustoffe von großen Dynamos nach Möglichkeit zu verbessern, um recht geringe Dimensionen zu erhalten.

Literatur. ***W. v. Siemens,*** *Ueber die Umwandlung von Arbeitskraft in elektrischen Strom ohne permanente Magnete. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. vom 17. I. 1867.* — ***Derselbe,*** *Wissenschaftliche und technische Arbeiten. Berlin 1889/1891.* — ***J. Hopkinson,*** *Original papers on Dynamo-Machinery. New York 1893.* — ***M. v. Dolivo-Dobrowolsky,*** *Kraftübertragung mittels Wechselströmen von verschiedener Phase. Elektrotechn. Zeitschr., 1891, S. 149.* — ***H. Görges,*** *Neuere Untersuchungen über Wechselstrommotoren. Elektrotechn. Zeitschr., 1891, S. 699.* — ***E. Kittler und W. Petersen,*** *Allgemeine Elektrotechnik. Stuttgart 1892/1910.* — ***A. Heyland,*** *Experimentelle Untersuchungen an Induktionsmotoren. Elektrotechn. Zeitschrift, 1894, S. 561 und Stuttgart 1900.* — ***Ch. P. Steinmetz,*** *Theory and calculation of Alternating current phenomena. New York 1897.* — ***J. K. Sumec,*** *Zur Berechnung elektrischer Ma-*

schinen, Zeitschr. f. Elektrotechnik, 1898, S. 454. — **G. Ossana,** *Theorie der Drehstrommotoren. Zeitschr. f. Elekrotechnik, 1899, S. 223.* — **S. P. Thompson,** *Dynamo-electric machinery. London 1904/05.* — **G. Kapp,** *Dynamomaschinen für Gleich- und Wechselstrom. Berlin 1904.* — **E. Arnold,** *Die Gleichstrommaschine. Berlin 1906/1907.* — **H. F. Parshall und H. M. Hobart,** *Electric Generators. London-New York 1900.* — **A. Potier,** *Sur la réaction d'induit des alternateurs. Éclair. Électr., Bd. 24, 1900, S. 133.* — **Ch. P. Steinmetz,** *Der rotierende Umformer. Stuttgart 1900.* — **E. Arnold und J. L. la Cour,** *Vorausberechnung und Untersuchung von Ein- und Mehrphasengeneratoren. Stuttgart 1901.* — **B. A. Behrend,** *The induction motor. New York 1901.* — **A. Blondel,** *Moteurs Synchrones à courants alternatifs. Paris 1901.* — **F. Emde,** *Die Arbeitsweise der Wechselstrommaschinen. Berlin 1902.* — **E. Arnold,** *Die Wechselstromtechnik. Berlin 1902/1912.* — **F. Eichberg,** *Einphasenkollektormotoren und ihre Regelung. Elektrotechn. Zeitschr., 1904, S. 75.* — **J. K. Sumec,** *Der einphasige Induktionsmotor. Arch. f. Math. u. Phys., Bd. 8, 1904, S. 306.* — **J. Rezelman,** *Die Vorgänge in Ein- und Mehrphasengeneratoren. Stuttgart 1906.* — **R. Rüdenberg,** *Die Kommutation in Gleichstromdynamomaschinen. Stuttgart 1907.* — **K. Pichelmayer,** *Dynamobau. Leipzig 1908.* — **H. Görges,** *Dynamomaschinen. Streckers Hilfsbuch f. d. Elektrotechniker, III. Berlin 1912.* — **A. Thomälen,** *Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik. Berlin 1912.*

R. Rüdenberg.

Dynamometamorphose.

Gesteinsumwandelung durch Gebirgsdruck (vgl. den Artikel „Mineral- und Gesteinsbildung auf metamorphischem Wege").

E.

Echinoderida.

Echinoderiden repräsentiert durch die Gattung Echinoderes, mikroskopisch kleine, marine, zu den Würmern gestellte Tiere, welche besonders zu den Nemathelminthen in Beziehung gebracht werden vgl. den Artike „Kinorhyncha“).

Echinodermen, Echinodermata

einer der durch sehr einheitlichen Bau ausgezeichneten Typen des Tierreichs, besonders durch die Bewehrung der Haut mit Stacheln charakterisiert, daher der Name Stachelhäuter (Echinodermen). Außerdem ist der Körper zumeist durch Kalkplatten geschützt und gestützt; dadurch und durch den fünfstrahlig radiären Bau ist ein weiteres Charakteristikum gegeben. Als Kennzeichen kommt ferner das als Bewegungsapparat dienende Ambulakralsystem hinzu. Die Echinodermen sind ausschließlich Bewohner des Meeres; man unterscheidet sie als Seesterne, Schlangensterne, Haarsterne, Seeigel und Seewalzen (Asteriden, Ophiuriden, Crinoiden, Echiniden und Holothurien); ihre größte Verbreitung liegt in früheren Erdperioden. In diesem Werk sollen die rezenten und fossilen Vertreter des Typus in dem Artikel „Stachelhäuter“ behandelt werden.

Echiuridea.

1. Uebersicht der Organisation. Die Echiuridea, auch Gephyrea armata oder chaetifera genannt, sind im Boden des Meeres lebende Würmer, die dem Verwandtschaftskreise der chätopoden Anneliden angehören.

Ihr Körper (s. Bd. I, S. 429, Fig. 5 im Artikel „Anneliden“) ist in der Regel in einen etwa walzenförmigen Rumpf und einen Kopflappen gesondert, welch letzterer, gewöhnlich „Rüssel“ genannt, sich meistens als ein die Mundöffnung dorsal weit überragender abgeplatteter, an seiner ventralen Seite rinnenförmig vertiefter Fortsatz ausbildet, der oft sehr scharf vom Rumpfe abgesetzt ist.

Am vorderen Ende des Rumpfes liegt der Mund, am hinteren der After. Eine kurze Strecke hinter ersterem treten aus der Haut auf der ventralen Seite fast immer die mehr oder weniger hakenförmig gebogenen Enden eines Paares starker Borsten (Bauch- oder Genitalborsten) hervor, während am Hinterende sich in fast kreisförmiger Anordnung, nur ventral unterbrochen, ein oder zwei Ringe zahlreicher Analborsten finden können, die aber der überwiegenden Mehrzahl fehlen.

Der Rumpf ist ein ziemlich dünnwandiger Sack, dessen Innenraum von einer einzigen, mit Flüssigkeit erfüllten weiten Leibeshöhle (Cölom) eingenommen ist. Die Wand besteht aus einer von dünner Cuticula bedeckten Epidermis, einem darunter gelegenen Corium bindegewebiger Natur und einem sich an dieses anschließenden Hautmuskelschlauch. Dieser ist immer aus einer äußeren Ring- und einer inneren Längsmuskelfaserlage zusammengesetzt, welch letzterer sich noch eine dritte innerste Muskellage anlegt, die selten ebenfalls aus Ringfasern, meistens aus sogenannten Diagonalfasern besteht, d. h. Fasern, die jederseits nahe der ventralen Medianlinie entspringend schräg nach hinten und dorsal

verlaufen und zwar etwas über die dorsale Mittellinie hinaus, so daß sie sich in deren Umgebung kreuzen; in noch ausgedehnterer Weise kommt eine derartige Ueberschneidung und Verflechtung der Fasern auch auf der ventralen Seite zustande. Die Auskleidung der Leibeshöhle besorgt ein flaches Peritonealepithel.

Im Kopflappen ist die Leibeshöhle immer auf enge Spalten reduziert und die Muskulatur, namentlich die Längsmuskelfasern, in sehr mächtiger Weise entwickelt, so daß dieser Körperteil kompakt erscheint. In ihm nimmt der Cölomspalt entweder die ganze Breite der Bauchseite ein oder ist auf zwei enge Kanäle beschränkt, die nur den seitlichen Teilen des ersteren entsprechen und nahe dem Vorderrand ineinander übergehen. Ventral von diesen Hohlräumen bleibt die Kopflappenwand stets dünn; dorsal von ihnen pflegt sich eine kräftige Quermuskellage zu finden, oberhalb dieser die Längsmuskulatur, und unter der dorsalen Oberfläche zieht wieder Quermuskulatur hin. Nur bei der Gattung Urechis drängt sich zwischen die Längsmuskelfasern auch das Cölom in Gestalt unregelmäßiger Hohlräume in den Kopflappen hinein, die aber in dessen Bereiche nicht mit dem ebenfalls vorhandenen ventralen Cölomspalte in Verbindung stehen. Das Corium setzt sich in ein Bindegewebe fort, das die Muskulatur durchzieht und namentlich zwischen den Fasern der Längsmuskulatur stark entwickelt ist. Diese Einrichtungen geben die Grundlage ab für die hohe Beweglichkeit des Kopflappens, dem hauptsächlich die Aufgabe zukommt, die Nahrung herbeizuführen, vielleicht auch gelegentlich der Lokomotion zu dienen.

Die Leibeshöhle des Rumpfes wird von vorn bis hinten von dem stark gewundenen Darmkanal und seinen Anhängen eingenommen. Ferner liegt darin, die ganze Länge einnehmend, der ventralen Seite des Hautmuskelschlauches dicht angelagert, das etwa zylindrische Bauchmark, im vorderen Teil des Rumpfes neben dem letzteren ein oder mehrere Paare von Nephridien, endlich das sehr unvollkommen ausgebildete Blutgefäßsystem des Rumpfes und — bisher nur von wenigen Formen bekannt — die unpaare Gonade.

Von diesen Teilen erstrecken sich das Nerven- und das Blutgefäßsystem auch in den Kopflappen hinein, und zwar ersteres, indem sich das Bauchmark am Vorderende des Rumpfes in zwei zylindrische Aeste spaltet, von denen ein jeder, mehr oder weniger den Seitenrändern des Cölomspaltes oder der deren Stelle einnehmenden Kanäle genähert, eingebettet in die dorsale Muskelmasse, bis nahe zum Vorderende des Kopflappens zieht und dort in den der anderen Seite übergeht. Etwa auf gleicher Höhe wie das Bauchmark teilt sich auch der Bauchgefäßstamm in zwei Aeste, von denen jeder durch die Leibeshöhle des Kopflappens bis an deren Vorderende verläuft, und zwar entweder in je einem der Seitenkanäle oder nahe dem Seitenrande des Cölomspaltes, bis sich vorn beide miteinander vereinigen. In der Mittellinie aber setzen sie sich gemeinsam in ein Gefäß fort, das, eingebettet in das die dorsale Muskelmasse einscheidende Bindegewebe, median bis an das Vorderende des Rumpfes verläuft, hier in dessen Leibeshöhle eintritt und dorsal vom vorderen Abschnitt des Darmes bis an einen bestimmten Punkt dieses letzteren zieht. Hier ist dieser nämlich von einem das dorsale Gefäß aufnehmenden Sinus umgeben, und dieser entsendet ventralwärts ein — oft in zwei geteiltes — Gefäß, das zu dem längs des Bauchmarkes hinziehenden Bauchgefäßstamm sich begibt und in diesen einmündet. Während das erwähnte Gefäßsystem, soweit bekannt, sich bei der überwiegenden Zahl der Echiurideen findet, fehlt es bei Urechis ganz und gar. Andererseits erlangt es bei gewissen Thalassematiden insofern eine reichere Entwickelung, als außerdem noch die Seitengefäße des Kopflappens durch zahlreiche netzförmig verbundene Queranastomosen, die durch den Cölomspalt hindurchgehen, untereinander zusammenhängen, eine Einrichtung, die noch weiter dadurch kompliziert werden kann, daß bei einigen Formen das mediane Dorsalgefäß des Kopflappens zu diesem Quergefäßnetz zahlreiche dorsoventral verlaufende Mediananastomosen entsendet.

Der Darmkanal (Fig. 1) wird durch eine

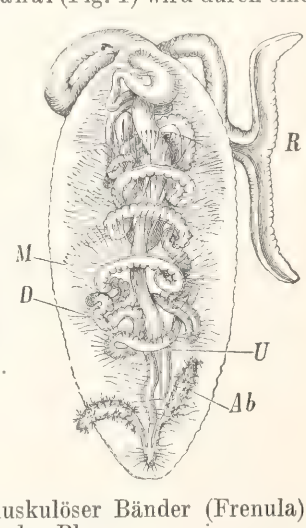


Fig. 1. Uebersicht der Rumpforgane von Bonellia viridis, Weibchen. Ab Analblasen; D Darm; M Frenula; R Kopflappen (Rüssel); U Uterus (Nephridium). Aus Claus-Grobben.

große Menge muskulöser Bänder (Frenula), die im Bereiche des Pharynx zu einem ausgedehnten Mesenterium verschmelzen können,

an der Leibeswand befestigt. Er gliedert sich in eine Anzahl von hintereinander gelegenen Abschnitten, nämlich einen kürzeren Vorderdarm, an dem man wieder Mundhöhle, Pharynx, Oesophagus und Kropf unterscheiden kann, einen sehr langen Mitteldarm und einen Hinterdarm, die beiden letzteren von einer an ihrer Ventralseite angebrachten durch zwei Epithelwülste eingefaßten Wimperrinne durchzogen, während nach außen von dieser längs des Mitteldarmes noch ein Nebendarm verläuft, ein sowohl vorn wie hinten mit jenem kommunizierendes engeres, aber von einem ähnlichen Darmepithel ausgekleidetes Rohr. Dann folgt ein meist kurzer, gelegentlich aber langer Enddarm, der bei vielen Thalassematiden nahe seinem Hinterende ein kugeliges oder eiförmiges Divertikel von unbekannter Funktion an seiner ventralen Seite trägt und kurz danach bei allen Echiurideen ein Paar von sogenannten Analschläuchen (Fig. 1, 2) aufnimmt, ehe es durch den After ausmündet. Dies sind längere oder kürzere, enge oder weitere, einfache oder verästelte Säcke, die mit einer oft ungemein großen Zahl von kleinen Wimpertrichtern besetzt sind, durch die der Innenraum der Analschläuche mit der Leibeshöhle in Zusammenhang steht. Zahlreiche meist braune Körnchen in den Zellen des die Analschläuhce auskleidenden Epithels weisen auf eine exkretorische Tätigkeit dieser Darmanhänge hin. Wenn man diese daher als Analnephridien auffaßt, wird man den letzten Abschnitt des Darmkanals als eine Cloake zu bezeichnen haben.

Dagegen vermißt man bei den Echiurideen solche farbige Exkretionskörner gewöhnlich in dem Epithel, das ihre nahe den Bauchborsten ausmündenden Nephridien auskleidet, die fast immer ungefärbt erscheinen. Jedes von diesen besteht aus einem gegen die Leibeshöhle geschlossenen, aber sehr erweiterbaren und oft sehr langen Sack und einem kurzen dickwandigen Ausführungsgang, von dem ein sich trichterförmig ausweitender und in die Leibeshöhle öffnender Kanal ausgeht, also, falls die Deutung als Nephridium berechtigt ist, ein gestieltes Nephrostom. In sehr zahlreichen Fällen hat man nachweisen können, daß durch diese Oeffnung die reifen Geschlechtsprodukte aufgenommen und im Innern des Sackes angesammelt werden, ehe sie durch dessen Porus nach außen entleert werden. Die Organe funktionieren also sicher als Ei bezw. Samenbehälter. Sie treten meist in beschränkter Zahl auf, nämlich als 1, 2 oder 3 Paare. Doch kann diese einerseits bei ein paar Thalassema-Arten außerordentlich vermehrt, andererseits durch Ausbildung nur eines Organs reduziert werden (Fig. 2).

Die Geschlechtszellen finden sich, soweit bekannt, zunächst auf dem hintersten Teil des Bauchgefäßes (Fig. 2), wo sie meistens nur ihre ersten Ausbildungsstadien

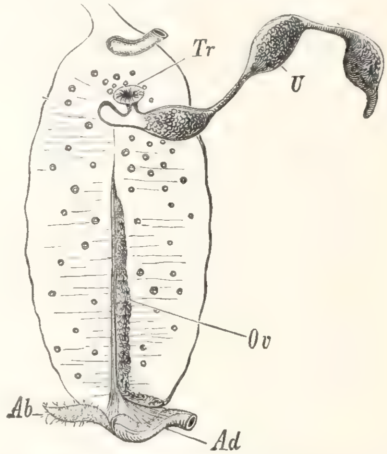


Fig. 2. Rumpforgane von Bonellia viridis, Weibchen, nach Entfernung des Darmes bis auf den Pharynx und ein Stück des Enddarmes (Ad). Aus Claus-Grobben. Ab Analblasen; Ov Ovarium; U Eibehälter; Tr Trichter desselben (Nephrostom), durch den aus dem Cölom Eier aufgenommen werden.

erreichen. Dann werden sie in die Leibeshöhle abgestoßen und mit den Cölomocyten in deren flüssigem Inhalt umhergetrieben, während sie allmählich ihre volle Ausbildung erlangen. Nach den bisherigen Beobachtungen besteht immer Geschlechtstrennung.



Fig. 3. Bonellia viridis, Weibchen. Aus Claus-Grobben.

2. Besondere Ausbildung einzelner Teile. 2a) Epidermis. Die Epidermis des Rumpfes sowie die der dorsalen Fläche des Kopflappens ist reich an „Hautkörpern", die teils alveoläre Drüsen, teils Sinnesorgane sind. Sie pflegen an verschiedenen Stellen des Rumpfes verschieden, namentlich gegen dessen Hinterende stark ausgebildet zu sein und können in unbestimmter oder in bestimmter, ringförmiger Anordnung auftreten. In der Epidermis sind oft farbige (braune, grüne) Körperchen vorhanden, die dem

Rumpf, manchmal auch dem Kopflappen eine entsprechende Färbung verleihen (grün bei Bonellia). Die an ihrer Oberfläche gelegene Cuticula ist stets sehr dünn. An der ventralen Seite des Kopflappens trägt die Epidermis immer Wimpern.

2b) Kopflappen. Der Kopflappen ist bei Urechis nur ein schwach entwickelter hufeisenförmiger Wulst, der die Mundöffnung umstellt, meistens aber mehr oder weniger schaufel- oder spatelförmig, gelegentlich sehr lang, auch sonst im Leben erheblich verlängerbar, bisweilen in außerordentlicher Weise, bis zur mehrfachen Länge des Rumpfes, andererseits stark verkürzbar (wie man ihn meist bei konservierten Tieren findet). Bei einigen Formen ist sein Vorderende seitlich zu zwei kürzeren (Hamingia) oder längeren Fortsätzen ausgezogen, so daß er T-förmig erscheint (Bonellia) (Fig. 3).

2c) Muskulatur. Die Längsmuskulatur des Rumpfes ist bei manchen Thalassematiden in mehr oder weniger zahlreiche (8 bis einige 20) Bündel gesondert oder vielmehr mit bündelförmigen Verstärkungen versehen, während sie in den Zwischenräumen sehr dünn bleibt. Ueber diese Intervalle geht die innerste (Diagonal-)Muskellage entweder geschlossen, der Längsmuskelschicht dicht anliegend, hinweg oder überschreitet diese auf der inneren Kante bindegewebiger, mit einer eigenen Muskulatur ausgestatteter querer „Septalleisten" in Form von Muskelbrücken. Zwischen den zahlreichen aufeinander folgenden Brücken bleiben Oeffnungen, „Stomata", durch die die Leibeshöhle taschenartige, im Leben erweiterungsfähige und nach außen vorstülpbare Fortsätze gegen die Haut entsendet, wodurch der Rumpf ein eigentümliches quer gerunzeltes Aussehen erhält. Durch die dünne Haut dieser Taschen hindurch wird der farbige Cölominhalt (Pigment in den Cölomocyten) sichtbar, so daß sich auch die Färbung dieser Tiere mit der Kontraktion ändert.

2d) Borsten. Besondere Differenzierungen weist die Muskulatur im Bereiche der Borsten auf. Außer Muskelbündeln, die von der Basis jedes Borstensackes in divergierender Richtung zur Haut gehen (Basiparietalmuskeln), finden sich meistens kräftige Bündel, die die Basis zweier Borstensäcke untereinander verbinden (Interbasalmuskel) und ferner bisweilen radiär angeordnete Bündel, die nahe der Austrittsstelle der Borste vom Borstensack entspringen und der Hautmuskulatur anliegend nach verschiedenen Richtungen abgehen, worunter sich ein von einer Borste zur anderen ziehendes auszeichnen kann. Wenn mehr als 3 Nephridienpaare vorhanden sind, scheint der Interbasalmuskel der Bauchborsten regelmäßig zu fehlen.

Die Borsten sind massive Chitingebilde mit meist mehr oder weniger hakenförmig gekrümmtem freiem Außenteil, die in Epithelsäcken entstehen, die äußerlich von einer faserigen Hülle umschlossen sind. Das Epithel ist am Grunde durch eine einzige große Zelle unterbrochen, durch deren beständige Abscheidung die Borste gebildet wird. Von Nebensäcken gehen fortgesetzt Ersatzborsten aus. Nach Ikeda ist bei Bonellia miyajimai und Acanthohamingia das Bauchborstenpaar durch eine große Anzahl kleiner Borsten ersetzt und fehlen bei Bonellia ijimai Borsten ganz.

2e) Darmkanal. Die Abschnitte des Darmkanales unterscheiden sich durch ihren Verlauf, ihre relative Weite, die Beschaffenheit des auskleidenden Epithels und die Anordnung der Muskelschichten: vom Kropf an liegen die Längsfasern nach innen von der Ringfaserschicht, in den vorhergehenden Abschnitten umgekehrt. Infolge seiner außerordentlichen Länge, die die Entfernung des Mundes vom After um das vielfache übertrifft, beschreibt der Darmkanal immer zahlreiche Windungen, unter denen aber ein durchaus gesetzmäßiger Verlauf der Hauptteile festzustellen ist: bis zum Kropf hin nimmt er einen Verlauf nach hinten; diese Richtung hält zunächst auch der Mitteldarm, und zwar bis ziemlich nahe zum hinteren Körperende hin, inne, wendet sich darauf aber wieder nach vorn und beschreibt in solcher Weise in der Regel drei mächtige Schleifen, deren sekundäre Windungen sich dabei wiederholt von der einen auf die andere Körperseite begeben, um endlich nochmals nach vorn und dann als Hinterdarm schließlich in geradem Verlauf nach hinten zu gehen.

2f) Analschläuche. Die Trichter der Analschläuche sind zwar noch nicht bei allen Arten nachgewiesen worden, die Angabe, sie fehlen bei gewissen, scheint aber nur auf mangelhafter Beobachtung oder schlechter Erhaltung zu beruhen. Ins Innere des Analschlauches hinein pflegt ein äußerst kurzer und enger halsartiger Kanal zu führen, der sich, von wimperndem Zylinderepithel ausgekleidet, trichterförmig gegen die Leibeshöhle zu ausweitet, wobei sein äußerster Rand sich oft umschlägt, um dann plötzlich in die von einem ganz flachen Epithel gebildete Außenwand des Trichters überzugehen, die eine Fortsetzung des den Analschlauch bekleidenden Peritoneums ist. Die Trichter sitzen entweder der allgemeinen Wand des Analschlauches auf (Echiurus, Urechis, die Mehrzahl der Thalassema-Arten) oder sind an meist langen, schlanken Aesten desselben angebracht (Bonellia,

Hamingia usw.); diese zeigen wesentlich den Bau der Schlauchwand, enthalten im besonderen auch die braunen Exkretkörner.

2g) Nervensystem und Sinnesorgane. Das Nervensystem unterscheidet sich von dem der Chätopoden dadurch, daß die Nervenzellen weder im Bauchmark zu segmental sich wiederholenden Ganglien angeordnet sind noch dorsal vom Munde Cerebralganglien bilden, sondern in ersterem jederseits, in den Nervenschenkeln des Kopflappens an der dorso-lateralen Seite eine ununterbrochene breite Reihe bilden, die nach außen von den Nervenfasern gelegen ist. Beide Teile sind durch ein reich entwickeltes gliaartiges Gewebe durchsetzt und umhüllt. Eine das Bauchmark umschließende äußere Hülle enthält immer longitudinal verlaufende Muskelfasern, die oftmals mit solchen der Längsmuskelschicht des Rumpfwand in charakteristischer Beziehung stehen. Vom Bauchmark gehen, oft in ziemlich regelmäßig paariger Anordnung, peripherische Nerven aus, die durch die Muskulatur hindurch in das Corium hinein und dort zu Drüsen und Sinnesorganen der Epidermis zu verfolgen sind. Auch von den Nervenschenkeln des Kopflappens gehen zahlreiche Nerven zur Haut, namentlich zur dorsalen Hautseite und in besonders reicher Menge zu den vorzugsweise mit Sinnesorganen ausgestatteten Seitenrändern dieses Körperteiles. Andere, die medialwärts abgehen, dürften die Muskulatur versorgen.

Die einzigen Sinnesorgane, die von Echiurideen bekannt sind, fallen in die Kategorie der „becherförmigen", wie man sie von Chätopoden kennt. Bei Echiurus sind es Gruppen von sehr schlanken Sinneszellen, die an ihrem freien Ende zarte Sinneshaare tragen, während an das basale Ende eine Nervenfaser herantritt. Sie sind retraktil, treten aber im Leben als kleine Höckerchen hervor. Augen oder Statocysten sind nirgends beobachtet worden.

2h) Nephridien und Gonodukte; Geschlechtsorgane. Was die Nephridien anbetrifft, so sind bei Echiurus Arten mit 1 (E. sitchaensis), 2 (E. echiurus, abyssalis) und 3 Paaren (E. antarcticus) bekannt, bei Urechis eine mit 2 (E. unicinctus) und eine mit 3 Paaren (E. chilensis), bei Thalassematiden solche mit 1, 2 und 3 Paaren — für die in den Lehrbüchern ziemlich verbreitete Angabe, es kämen auch 4 vor, finde ich nirgends eine Stütze —, und außerdem liegt eine Art, Th. elegans Ikeda, vor, bei der 7 Paare vorhanden sind, von denen aber einzelne Paarlinge entweder fehlen oder durch 2 bis 3 ersetzt sein können, sodaß die Gesamtzahl der Nephridien bis auf 27 steigen kann. Sehr abweichend von diesen allen ist ein Th. taenioides Ikeda, wo man 200 bis 400 Nephridien gefunden hat, die nicht paarweise angeordnet, sondern in Gruppen zu beiden Seiten des Bauchmarks gelagert sind, und von diesen enthalten die vorderen 4 bis 5 Nephridien nebeneinander, die mittleren 3, die hinteren 2 und die allerhintersten 1 Nephridium. Auch ihr Bau ist auffallend verschieden von dem aller übrigen Echiurideen, wie er oben geschildert worden ist. Jedes dieser Nephridien ist flaschenförmig und trägt an dem Ende seines halsförmigen Abschnittes einen kleinen Trichter. Bei den allein beobachteten Weibchen nehmen auch diese Nephridien Eier auf. — Die Reduktion der Nephridienzahl kommt bei Bonellia und bisweilen bei Hamingia vor; daß es sich um eine solche handelt, zeigt die gelegentliche Existenz eines Paares bei ersterer Gattung, was bei letzterer die Regel bildet, ferner die Tatsache, daß bei einer Art das Nephridium rechts, bei einer anderen links gelegen ist.

Der Bau des ausführenden Abschnittes erfährt bei Bonellia eine Komplikation, insofern sich an den Sack eine durch besonderes Epithel ausgezeichnete Kammer anschließt, in der sich die Zwergmännchen (siehe unten) aufhalten.

Große Mannigfaltigkeit weisen die Nephrostome auf. Bei Bonellia weiten sie sich zu einer unregelmäßig gewellten Scheibe aus; bei Echiurus bildet sich ein erheblich größerer dorsaler Lappen aus. Eine besonders auffallende Gestalt erlangen sie bei Urechis und bei vielen Thalassematiden, indem die Endscheibe sich in zwei lange Zipfel auszieht, die schraubenförmig gewunden sind (sogenannte Spiraltuben); solche sind auch bei Th. elegans vorhanden.

Das Verhältnis der Besonderheiten der Nephridien zu anderen Merkmalen ist sehr wechselnd. So ist z. B. die Form des Nephrostoms unabhängig von der Zahl der Nephridienpaare. Dagegen ist festgestellt, daß stets dann, wenn mehr als 2 Paare vorhanden sind, also 3 oder 7 (Th. elegans, wo es nach Ikeda wenigstens die Regel bildet), das vorderste vor den Bauchborsten ausmündet und daß diese in solchen Fällen immer des Interbasalmuskels entbehren. Bei Th. taenioides, wo alle hinter den Bauchborsten liegen, besteht der genannte Muskel.

Bei Echiurus und, wie es scheint, den meisten Thalassematiden sind Hoden und Eierstöcke nicht zu unterscheiden, da in beiden Geschlechtern sehr kleine, gleichartige Geschlechtszellen die Gonade zusammensetzen. In Gruppen lösen sie sich ab, zerfallen beim Weibchen in einzelne Zellen, die allmählich zu Eizellen heranwachsen, wobei sie sich mit einer Dotterhaut umgeben. Im männlichen Geschlecht bleiben die

Gruppen in Zusammenhang, und indem nun die Zellen ihre Spermatocyten-Teilungen durchmachen, während deren letzter eine Geißel auftritt, entstehen Spermatogemmen, die erst nach der Ausbildung der Spermien in diese zerfallen. — Bei Th. mellita, wo nach Conn (1886, S. 353) die Gonaden nicht auf dem Bauchgefäßstamm entstehen, sondern auf einem vom Enddarm zum Bauchmark ziehenden Muskelband, fallen vom Ovarium Gruppen von mehreren kleinen Eizellen und einer größeren Anzahl von winzigen Kernen (Zellen?) ab, worauf in der Leibeshöhle die ersteren heranwachsen und sich darauf von den letzteren abtrennen, um nun zu Eizellen zu werden, die ebenfalls eine Dotterhaut erhalten. Die Spermatogemmen entstehen wesentlich wie bei Echiurus, werden aber schließlich zu hohlen Kugeln, die als solche in die Nephridien gelangen und erst dort zerfallen. — Bei Bonellia bilden im Ovarium junge Geschlechtszellen birnförmige, an einem engen Stiele in das Cölom hineinhängende Häufchen, die von einem flachzelligen Peritoneum überzogen sind; dann beginnen einige der Geschlechtszellen sich zu vergrößern, aber nur eine von ihnen wächst zur Eizelle heran, auf deren einem Pole die übrigen als eine Zellenkappe sitzen bleiben, auch nachdem die inzwischen ziemlich groß gewordene Eizelle, die schon eine feine Dotterhaut erhalten hat, durch Abreißen des Stieles, wobei die Peritonealbekleidung bestehen bleibt, sich abgelöst hat und in das Cölom geraten ist. Diese wird erst vor der Aufnahme der Eizellen in das Nephridium gesprengt und scheint nebst der Zellenkappe zugrunde zu gehen. Die Eizellen werden in einer Gallertschnur abgelegt.

3. Geschlechts-Dimorphismus. Bei Bonellia und Hamingia haben nur die Weibchen die charakteristische walzenförmige Gestalt der gewöhnlichen Echiurideen, während die Männchen (Fig. 4) kleine, meist nur wenige Millimeter große abgeplattete und bewimperte Tiere von einem an Turbellarien erinnernden Habitus sind, die im Innern der Weibchen leben, und zwar bei Bonellia anfangs im Pharynx, später in der oben erwähnten Kammer des Nephridiums, während sie bei Hamingia bis jetzt nur im ersteren getroffen worden sind. Sie haben außer ihrer geringen Größe eine Reihe von Larvencharakteren bewahrt — sie besitzen nur ein enges, von Spermatogemmen ganz ausgefülltes Cölom, ihr Darmkanal hat weder Mund noch After, zerfällt sogar bei B. miyajimai und Hamingia ijimai in eine Anzahl von Stücken —, enthalten aber immer einen großen, mit zahllosen Spermien angefüllten Samenschlauch, der an seinem Hinterende durch einen Trichter mit dem Cölom in Verbindung steht. Bei einigen Bonellia-Arten und Hamingia arctica besitzt das Männchen nahe seinem Vorderende ein Paar von hakenförmigen Borsten. Auch ein Paar von kurzen, mit einem Trichter ins Cölom sich öffnenden Schläuchen, die die Seitenwand des Körpers durchbrechen, sind bekannt, von denen aber nicht feststeht, ob sie als Nephridien (neben dem vermutlich als solches zu deutenden Samenschlauch) oder als unabhängig vom Enddarm gewordene Analschläuche aufzufassen sind.

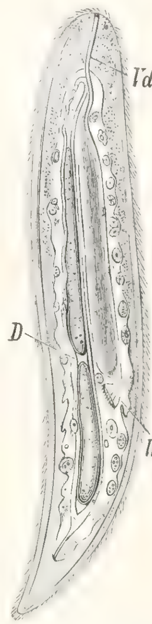


Fig. 4. Bonellia viridis, Männchen. Aus Claus-Grobben. D Darm; Vd Samenleiter; WT dessen Trichter.

4. Lebensweise. Nach dem bisher über die Lebensweise der Echiurideen Bekannten stecken sie mit ihrem Rumpfe im Meeresboden, also im Schlamm oder Sand oder, wie Bonellia, in Löchern von Steinen, Kalkalgen usw. Thalassema mellita lebt in leeren Schalen eines irregulären Seeigels, Mellita. Sie füllen ihren Darm mit Bodenbestandteilen; Bonellia schabt mit den T-förmig ausgezogenen Enden ihres Kopflappens Mulm ab, der durch die Tätigkeit der Wimpern auf dem die Rinne des Kopflappens auskleidenden Epithel dieser entlang in die Mundhöhle geführt wird. Der Darm mancher Thalassematiden ist stets mit oft sehr groben Brocken von Korallenkalk angefüllt. Es ist anzunehmen, daß sie wie alle anderen Sandfresser von der in diesem enthaltenen spärlichen organnischen Substanz leben. Die Aufnahme des Darminhalts dürfte durch die ventrale Rinne des Kopflappens erfolgen, den man bei manchen Formen das Tier weit aus seinem Wohnloch imBoden hat herausstrecken sehen. Von großer Bedeutung ist dafür die oft außerordentliche Verlängerbarkeit des Kopflappens, der andererseits sehr verkürzt werden kann und bei Beunruhigung des Tieres ganz in den Boden zurückgezogen wird. Bei vielen Thalassematiden scheint er, wenn er von einem Feinde gepackt wird, sich sehr leicht abzulösen. Bei Echiurus echiurus erfolgt diese Autotomie nicht auf der Grenze von Kopflappen und Rumpf, sondern entfernt auch noch ein kurzes Stück des letzteren, das das Vorderende des Bauchmarks und

des Bauchgefäßstammes enthält. Bei dieser Art findet eine Regeneration der autotomierten Teile statt. Bei manchen Echiurideen scheint der Kopflappen nicht hinfällig zu sein. Bei Bonellia und Hamingia wird er nicht abgeworfen, reißt aber häufig durch und wird dann vom Stumpf aus regeneriert. Die Bewegung im Boden auf- und abwärts, die oft bis zu beträchtlicher Tiefe geht, dürfte hauptsächlich durch eine Art von peristaltischer Kontraktion der Körperwand bewirkt werden. Vielleicht spielen dabei auch die Bauchborsten und bei Echiurus und Urechis die Analborsten eine Rolle.

5. Systematik. Die Systematik muß für die Mehrzahl der bis jetzt bekannten Arten als eine provisorische angesehen werden. Bis vor kurzem hatte man die mit Analborsten ausgestatteten Arten als eine Gattung Echiurus abgeschieden, von den übrigen auf Grund des T-förmigen Kopflappens die Gattung Bonellia abgetrennt und den ganzen Rest, also die große Mehrzahl, in einer Gattung Thalassema untergebracht. Für die erstgenannte Gruppe hat sich nun durch neuere Forschungen herausgestellt, daß sie zweierlei sehr verschieden gebaute Tierformen umfaßt, die außer den allgemeinen Echiurideen-Merkmalen nur den Besitz von Analborsten gemein haben: Echiurus mit großem, rüsselartig ausgebildetem Kopflappen, 1 bis 3 Paar Nephridien mit kurzem Nephrostom, typischem Blutgefäßsystem einerseits und Urechis mit kurzem Kopflappen in Gestalt eines halbförmigen Wulstes, 2 bis 3 Paar Nephridien mit Spiraltuben, ohne jede Spur eines Gefäßsystems. Die zu beiden Gattungen gehörigen Arten repräsentieren zwei weit voneinander getrennte Familien: Echiuridae und Urechidae. Ob die gewöhnlich als eine Familie Bonelliidae zusammengefaßten Gattungen Bonellia (nebst Protobonellia Ikeda) und Hamingia (nebst Acanthohamingia Ikeda) wirklich so nahe zusammengehören, erscheint noch keineswegs sicher. Eine Sonderung der bisherigen Gattung Thalassema in eine Anzahl von Gattungen, die besonders nach der Beschaffenheit ihres Hautmuskelschlauches und ihrer Nephridien große Verschiedenheiten aufweisen, dürfte sicher bevorstehen, weshalb sie schon im vorhergehenden als Thalassematiden aufgeführt worden sind.

6. Geographische Verbreitung. Bei diesem Stande der Systematik kann auch zurzeit nur wenig über die geographische Verbreitung gesagt werden. Echiurus weist eine arktische circumpolare Art, E. echiurus, und eine antarktische Art, E. antarcticus (bisher nur von Südgeorgien bekannt) auf, außerdem eine zweite arktische Art und eine aus dem Mittelmeer. Ebenso umfaßt Urechis eine nordische Art, U. unicinctus (Japan), und eine südliche, U. chilensis (Chile). Bonellia scheint eine kosmopolitische Gattung zu sein, vielleicht auch die Art B. viridis, die zuerst aus dem Mittelmeer bekannt geworden ist, wo neben ihr noch eine zweite Art vorkommt (B. minor Marion, vielleicht identisch mit der ungenügend beschriebenen B. fuliginosa Rolando). Hamingia war lange nur als nordische Gattung bekannt, ist aber neuerdings auch im Malayischen Archipel aufgefunden worden; Acanthohamingia Ikeda von Japan. Thalassemen sind hauptsächlich aus wärmeren Meeren nachgewiesen, eine oder zwei Arten kommen auch im Mittelmeer vor; Thalassema neptuni, die älteste bekannte Art, lebt an der Küste von England und Nord-Frankreich.

7. Ontogenie. Von einem modernen Standpunkt aus ist unsere bisherige Kenntnis der Entwickelung der Echiurideen nur eine fragmentarische, obwohl Beobachtungen über die Ontogenie von ein paar Forschern vom Ei bis zum vollendeten Tiere vorliegen, so von Bonellia viridis durch Spengel, von B. minor durch Rietsch, von

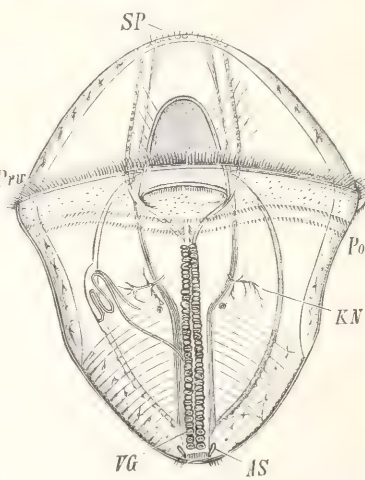


Fig. 5. Larve von Echiurus, von der Bauchseite. Aus Claus-Grobben. As Analschläuche, dahinter der kleine präanale Wimperring; KN larvales Nephridium, dahinter eine Bauchborste; Pow postoraler, Prw präoraler Wimperring; Sp Scheitelplatte; Vg Bauchmark. Im Rumpf haben die gegliederten Keimstreifen schon den Darmkanal ganz umwachsen; in diesem ist die Wimperrinne sichtbar.

Thalassema mellita durch Conn. Von einer Echiurus-Art ist die als eine typische Trochophora ausgebildete Larve (Fig. 5) durch Salensky im Golf von Neapel bekannt

geworden, und Hatschek hat deren Bau, weitere Ausbildung und Metamorphose verfolgt. Greeff bildet ein paar frühe Furchungsstadien von Echiurus echiurus nach künstlicher Befruchtung ab und macht nach Aufzeichnungen von Moebius einige Angaben über die Furchung und Larvenbildung von Thalassema möbii. Eine den heutigen Anforderungen entsprechende Untersuchung, die nach den Grundsätzen der cell-lineage-Forschung vorgenommen ist, hat nur Torrey an Thalassema mellita angestellt; sie behandelt die äquale Furchung bis zum 64-Zellenstadium, die weitgehende Uebereinstimmung mit Chätopoden und Mollusken aufweist, die Bildung der Gastrula, deren Blastoporus zum Munde wird, die Ausbildung der jungen Trochophora und die Anfänge der Mesodermbildung. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Conn wird ein Larvennierenpaar nicht gebildet, was irrtümlich auf die ganze Gattung Thalassema ausgedehnt wird, von der durch Spengel im Mittelmeer eine Larve mit solchen beobachtet worden ist (1912 veröffentlicht). Schon bei den jüngsten angetroffenen Echiurus-Larven sind sie als ein Paar von ventral ausmündenden Kanälen, die mit einigen Büscheln von Solenocyten besetzt sind, vorhanden. Diese Larven stellen eine niedrige, später höher werdende Trochophora mit einem Prototroch und einem schwachen Telotroch dar. Ihr Darmkanal besteht aus einem Oesophagus, einem nahezu kugeligen Mitteldarm oder Magen und einem diesen letzteren trichterartig umfassenden Hinterdarm mit einer kompliziert verlaufenden Wimperrinne. In dem Blastocöl, das ein Mesenchym enthält, entsteht nahe dem After von einem Paar von Teloblasten aus jederseits ein Mesodermstreif, der sich gliedert und in dem ein segmentiertes Cölom auftritt, das aber diesen Annelidencharakter in der Metamorphose durch Schwund der Dissepimente vollständig wieder verliert. Mit dem Auftreten des für Echiurus typischen Borstenapparats und weiterer Streckung der Trochophora, deren vorderer Abschnitt zum Kopflappen wird, während die Troche verloren gehen, ist im wesentlichen die ausgebildete Form erreicht. Die Entwickelung der bleibenden Nephridien ist nicht beobachtet worden, dagegen die der Analschläuche, die unabhängig vom Darm neben diesem aus der Haut entstehen und zunächst je einen einzelnen terminalen Trichter bilden. Entsprechend ihren großen, an körnigem Deutoplasma und Oeltropfen reichen Eizellen ist bei Bonellia die Furchung nur während der zwei ersten Teilungen äqual, wird darauf aber stark inäqual, mit kleinen Mikro- und sehr großen Makromeren. Auch hier entsteht eine Trochophora mit Proto- und Telotroch, bei B. minor mit einem ventralen Saugnapf. Nach den Beobachtungen von Rietsch kommt es auch bei letzterer Art bei den zu Weibchen werdenden Larven zu einer charakteristischen Segmentierung, die bei B. viridis nach Spengel nicht auftritt. Larvale Nephridien, aber ohne Solenocyten, sind beobachtet. Die Metamorphose vollzieht sich wesentlich wie bei Echiurus. Die zu Männchen werdenden Larven bleiben klein und heften sich an den Kopflappen erwachsener Weibchen an, an dem ihre weitere Ausbildung erfolgt.

Literatur. ***H. de Lacaze-Duthiers,*** *Recherches sur la Bonellie, in: Ann.Sc.nat. (4) Zool. Vol. X.* — ***I. Ikeda,*** *in: Journ. Coll. Sc. Tokyo, Vol. 20, 21; Annotat. japon. zool., Vol. 6, 7; Quart. Journ. microsc. Sc., Vol. 56.* — ***M. Rietsch,*** *Etudes sur les Géphyriens armés ou Echiuriens, in: Rec. zool. Suisse, Vol. 3.* — ***J. W. Spengel,*** *Beiträge zur Kenntnis der Gephyreen, in: Mitt. zool. Stat. Neapel, Vol. 1; Z. wiss. Zool., Vol. 34, 101; Zool. Jahrb., Vol. 33, Syst.* — ***B. Hatschek,*** *Ueber Entwickelungsgeschichte von Echiurus und die systematische Stellung der Echiuridae, in: Arb. zool. Inst. Wien, Vol. 3.* — ***H. W. Conn,*** *Life history of Thalassema, in: Studies biol. Lab. John Hopkins Univ. Baltimore, Vol. 3.* — ***J. C. Torrey,*** *The early embryology of Thalassema mellita, in: Ann. New York Acad. Sc., Vol. 14.* — *Die übrigen Schriften enthalten wesentlich Artbeschreibungen.*

J. W. Spengel.

Edelgase

nennt man ihrer chemischen Unangreifbarkeit wegen die Gase der Heliumgruppe (vgl. den Artikel „Heliumgruppe").

Edelmetalle

nennt man ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff wegen die Metalle Quecksilber (vgl. den Artikel „Berylliumgruppe"), Silber und Gold (vgl. den Artikel „Lithiumgruppe") sowie die Platinmetalle (vgl. die Artikel („Osmiumgruppe" und „Rutheniumgruppe").

Edelsalze

werden die Kalisalze der Salzlagerstätten genannt (vgl. den Artikel „Salzlagerstätten").

Edelsteine

hat man Mineralien genannt, die neben ihrer Seltenheit ausgezeichnet sind durch große Härte, schöne Farbe und hohes Lichtbrechungsvermögen. Der Begriff ist aber nicht scharf umschrieben und umfaßte nicht zu allen Zeiten dasselbe. Heute zieht man den Ausdruck Schmucksteine vor (vgl. den Artikel „Schmucksteine").

Edlund

Erik.

Geboren am 14. März 1819 in Nerike in Schweden, gestorben am 19. August 1888 in Stockholm. Er studierte von 1840 an in Upsala, unternahm dann Auslandsreisen, wurde 1850 zum Professor der königlichen Akademie der Wissenschaften in Stockholm und 1871 zugleich zum Vorstand der dortigen technischen Hochschule ernannt. Von 1858 bis 1873 war er Vorstand der schwedischen meteorologischen Station und überzog das Land mit einem Netz von Beobachtungsstationen. Edlunds Hauptarbeit galt dem Studium des elektrischen Stromes. Er bestimmte die Gesetze der Extraströme, untersuchte die elektromotorische Gegenkraft und den Widerstand des Lichtbogens. Bekannt wurde sein Name vorzüglich durch seine Fernkrafttheorie der elektrischen Erscheinungen, die er zur Erklärung einer Reihe von Beobachtungen auf diesem Gebiet verwertete.

E. Drude.

Effloreszenzen

Ausblühungen von mineralischen Bestandteilen auf Gesteinen.

Ehrenberg

Christian Gottfried.

Geboren am 19. April 1795 in Delitzsch, gestorben am 27. Juni 1876 in Berlin, studierte seit 1815 in Leipzig Theologie, dann in Berlin Medizin und Naturwissenschaften. Von 1820 bis 1826 bereiste er mit F. W. Hemprich Aegypten und wurde 1827 Professor der Medizin in Berlin. Später 1829 begleitete er mit Gustav Rose A. v. Humboldt auf dessen Reisen durch Asien bis zum Altai. Im Jahre 1842 wurde er ständiger Sekretär der Akademie der Wissenschaften in Berlin. Ehrenberg ist der Schöpfer der mikroskopischen Untersuchung der Infusorien, über die er ein mit Illustrationen reich ausgestattetes bedeutendes Werk in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts (1838) verfaßte. Seine Auffassung jedoch, daß die Infusorien nach Art der höheren Tiere Organe hätten, hielt dem Fortschritt der Protozoenforschung nicht stand. Als besonderes Verdienst ist ihm noch anzurechnen, daß er die Erklärung der blutenden Hostien, des Blutregens und Blutschnees in Protisten gefunden hat, die zeitweilig massenhaft auftreten und so die rote Farbe erzeugen.

Seine Hauptwerke sind: Naturgeschichtliche Reisen durch Nordafrika und Westasien (Berlin 1828, Bd. 1, Abt. 1), Symbolae physicae, seu icones et descriptiones mammalium (das. 1828 bis 1833, 3 Hefte), avium (das. 1828), insectorum (von Fr. Klug besorgt, das. 1829 bis 1834, 5 Hefte), Die Korallentiere des Roten Meeres (das. 1834), Das Leuchten des Meeres (das. 1835), Die Akalephen des Roten Meeres und der Organismus der Medusen der Ostsee (das. 1836), Organisation, Systematik und geographisches Verhältnis der Infusionstierchen (das. 1830), Die Infusionstierchen als vollkommene Organismen (Leipzig 1838 mit 64 Kupfertafeln), Die Bildung der europäischen, libyschen und arabischen Kreidefelsen und des Kreidemergels aus mikroskopischen Organismen (Berlin, Leipzig 1839), Die fossilen Infusorien und die lebendige Dammerde (Berlin 1837), Mikrogeologie (Leipzig 1854 mit 40 Tafeln, Fortsetzung 1856 bis 1876), Ueber mächtige Gebirgsschichten aus mikroskopischen Bacillarien unter und bei der Stadt Mexiko (das. 1869), Mikrogeologisches über das kleinste Leben der Meerestiefgründe aller Zonen (das. 1873).

Literatur. ***Hanstein,*** *Christian Gottfr. E. Bonn 1877. —* ***Laue,*** *Christian Gottfr. E., ein Vertreter deutscher Naturforschung, nach seinen Reiseberichten, seinem Briefwechsel usw. Berlin 1895.*

W. Harms.

G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.